36
5641

Bayerische Staatsbibliothek
<36645708710014

VERLAG VON ROBERT OPPENHEIM IN BERLIN.

Durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Tabellen
der
Kohlenstoffverbindungen

nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet.

Von

M. M. Richter, Dr. phil.

Gr. 8°. 33 Bogen. Preis geh. M. 11,00, geb. M. 12,00.

Dieses Nachschlagewerk, dem ein neues System zu Grunde liegt, ist nach Art eines Wörterbuches geordnet und findet man bei jeder aufzusuchenden Verbindung deren wichtigste Eigenschaften, als Schmelzpunkt, Siedepunkt, Salze und Literatur.

In einem II. Theile des Werkes sind sämmtliche Kohlenwasserstoffverbindungen übersichtlich zusammengestellt, uud den III. Theil bildet das alphabetische Register zu Theil 1.

Das Werk ermöglicht somit zu erfahren, welche Verbindungen gleicher Zusammensetzung (Isomerien) bekannt, und welche Verbindungen überhaupt schon bekannt sind. Diese Gesichtspunkte sind neu und für die Wissenschaft von hoher Bedeutung; denn bisher geschah es häufig, dass Körper von Neuem aufgefunden wurden, welche schon längst entdeckt waren, aber dem neuen Entdecker in der Literatur, bezügl. in Ermangelung derselben, entgangen waren, Fälle, welche durch die Richter'schen Tabellen unmöglich gemacht sind.

Urtheile der Presse:

Deutsche Litteraturzeitung: Die Riesenarbeit des Verfassers dürfte mit allgemeinstem Danke anerkannt werden, denn mit Hilfe des vorliegenden Buches wird es fortan möglich sein, sich im Augenblicke mit dem allen bekannt zu machen, was als Wissensnöthigstes gilt, wenn es sich darum handelt, Charakter und Geschichte irgend einer organischen Verbindung festzustellen.

Der Naturforscher: In den Richter'schen Tabellen tritt uns ein ganz neues Orientirungsmittel in der weitschichtigen Litteratur der organischen Chemie entgegen, welches in allen Fällen auf das freudigste zu begrüssen ist.

Literar. Centralblatt: Durch diese Tabellen in origineller und sehr übersichtlicher Anordnung, hat Verfasser gewiss alle im Bereiche der organischen Chemie Arbeitenden zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Humboldt: Die ganze Anordnung des mit grossem Fleisse und Sorgfalt zusammengestellten Werkes ist praktisch und übersichtlich und verdient die grösste Anerkennung.

Zeitschrift für Naturwissenschaften: Es dürfte die vorliegende Arbeit in Rücksicht auf ihre sorgfältige Anfertigung, ihre Uebersichtlichkeit und leichte Handhabung denen willkommen sein, welche auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie ihre Thätigkeit entfalten. Die vom Verfasser gewählte Anordnung des von ihm bearbeiteten umfangreichen Materials ist als eine durchaus zweckentsprechende zu bezeichnen.

VERLAG VON ROBERT OPPENHEIM IN BERLIN.

Demnächst erscheint:

Führer
für
Forschungsreisende.
Anleitung
zu Beobachtungen über Gegenstände der physischen Geographie und Geologie

von

Ferdinand Freiherr von Richthofen,
Professor a. d. Universität Leipzig.

gr. 8°. 47½ Bogen mit 111 Holzstichen. Preis geh. etwa M. 16,00, geb. etwa M. 18,00.

Inhalt:

Vorwort. — Erste Abtheilung: **Einleitender Theil.** 1. Capitel: Reisevorbereitung und Reisemethoden. 2. Capitel: Messung und Zeichnung. 3. Capitel: Klimatische und biologische Beobachtungen. — Zweite Abtheilung: **Beobachtungen über äusserlich umgestaltende Vorgänge.** 4. Capitel: Beobachtungen über Veränderungen an Fels und Erdboden. 5. Capitel: Beobachtungen über Bodenwasser und Quellen. 6. Capitel: Beobachtungen über die mechanische Arbeit der fliessenden Gewässer. 7. Capitel: Beobachtungen an Eis und Gletschern. 8. Capitel: Beobachtungen an den stehenden Gewässern des Festlandes. 9. Capitel: Beobachtungen an Meeresküsten. 10. Capitel: Beobachtungen bei Seefahrten. 11. Capitel: Beobachtungen über die mechanischen Wirkungen der atmosphärischen Strömungen auf dem Festlande. — Dritte Abtheilung: **Beobachtungen über Erdboden, Gesteine und Gebirgsbau.** 12. Capitel: Beobachtungen über den lockeren Erdboden. 13. Capitel: Beobachtungen über Gesteine. 14. Capitel: Beobachtungen über Vulcane und jungeruptive Gesteine. 15. Capitel: Beobachtungen über den Bau der Gebirge. 16. Capitel: Die Hauptformen der Bodenplastik. 17. Capitel: Beobachtungen über nutzbare Mineralien.

Unlängst erschienen:

Pansch, Adolf, Prof. a. d. Univ. Kiel. **Grundriss der Anatomie des Menschen.** Zweite verbesserte Auflage. gr. 8°. 36 Bogen. Mit 403 zum Theil farbigen Holzstichen im Text und 56 Holzstichen auf 10 Tafeln. Geh. M. 18,00, geb. M. 20,00.

Hjelt, Edv., Dr. Professor an der Universität zu Helsingfors. **Bruchstücke** aus den Briefen F. Wöhlers an Berzelius. 8°. 56 S. M. 1,00.

Pinner, A., Prof. a. d. Univ. Berlin. **Repetitorium der anorganischen Chemie.** Mit besonderer Rücksicht auf die Studirenden der Medicin und Pharmacie bearbeitet. Mit 28 Holzstichen. 6. Aufl. 8°. 27 Bogen. Geh. M. 7,50, geb. M. 8,00.

REPETITORIUM

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

MIT BESONDERER RÜCKSICHT
AUF DIE STUDIRENDEN DER MEDICIN
UND PHARMACIE

BEARBEITET

VON

ADOLF PINNER.

MIT 11 HOLZSTICHEN.

SIEBENTE AUFLAGE.

BERLIN,
VERLAG VON ROBERT OPPENHEIM.
1886.

Gn. 12724

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MUENCHEN

1869.

Uebersetzungsrecht vorbehalten.

Vorrede zur ersten Auflage.

Das vorliegende kleine Repetitorium hat den Zweck, Anfängern und solchen Studirenden, welche nicht ausschliesslich der Chemie sich widmen (namentlich Pharmaceuten und Medicinern), als Leitfaden neben einem Colleg der organischen Chemie zu dienen.

Die neuesten Anschauungen über den Bau der organischen Verbindungen sind darin wiedergegeben, überall wo die Structur eines Körpers bereits erschlossen ist, ist die Constitutionsformel angewendet worden.

Von dem überreichen Stoffe ist nur das theoretisch oder gewerblich Wichtige weiter ausgeführt, alles Unwichtigere entweder nur kurz erwähnt oder ganz übergangen worden.

Die Anordnung des Stoffes ist in der Weise geschehen, dass alle Derivate einer Kohlenstoffreihe neben einander abgehandelt sind und unter diesen zuerst die Halogenderivate, dann die Hydroxylderivate, dann die stickstoffhaltigen Körper und endlich die Metallverbindungen. Jedoch ist diese Anordnung nicht mit pedan-

tischer Kleinlichkeit durchgeführt, vielmehr auf die genetischen Beziehungen, so weit es anging, Rücksicht genommen worden.

Für jede grosse Körperklasse, z. B. für die Alkohole, Aldehyde, Säuren, Chloride etc., sind nach der ersten Verbindung der Klasse die allgemeine Charakteristik und die allgemeinen Reactionen angegeben worden.

Berlin, Februar 1872.

A. Pinner.

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MUENCHEN

Vorrede zur dritten bis siebenten Auflage.

In der vorliegenden siebenten Auflage des Repetitoriums der organischen Chemie ist der in den vorhergehenden Auflagen befolgte Plan im Allgemeinen innegehalten worden, wenn auch manche Capitel gekürzt, andere erweitert, mehrere vollständig umgearbeitet, und vielen typischen Stoffen andere Plätze angewiesen werden mussten.

Neben der Hervorhebung der für Mediciner und Pharmaceuten wichtigen Stoffe ist stets das Hauptaugenmerk des Verfassers darauf gerichtet gewesen, die verschiedenen bei den Kohlenstoffverbindungen angewandten Reactionen unter wenige Gesichtspunkte zusammenzufassen und auf ihre Analogie mit den als bekannt vorausgesetzten Reactionen der anorganischen Stoffe hinzuweisen. Durch die dadurch veranlassten theoretischen Deductionen haben viele Verbindungen, welche lediglich für den Chemiker von Fach von Interesse, sonst aber weder in praktischer noch in theoretischer Beziehung von Wichtigkeit sind, mit Stillschweigen übergangen werden müssen, um die Uebersicht-

lichkeit des Buches nicht zu schädigen. Denn gerade die Besprechung einer zu grossen Anzahl von Verbindungen hat einen Theil unserer kleineren Lehrbücher zum Nachschlagen vorzüglich, zum Studium jedoch und namentlich zur Einführung in die für den Anfänger verwickelten Verhältnisse der Kohlenstoffverbindungen ungeeignet gemacht.

Selbstverständlich sind die neuesten Arbeiten, soweit es der enge Rahmen des Buches gestattete, aufgenommen worden.

Berlin, Januar 1886.

A. Pinner.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Begriff der org. Chemie	1
Elementaranalyse	2
Bestimmung der Atomverhältnissformel	3
Bestimmung der Molecularformel	4
Substitution	7
Isomerie	11
Homologe Reihen	15
Gesättigte u. ungesättigte Verbindungen	15
Methylverbindungen	16
Halogensubstitutionsproducte	17
Hydroxylsubstitutionsproducte	23
Methylalkohol	24
Methyläther	28
Methylaldehyd	30
Ameisensäure	30
Kohlensäure	35
Thiosubstitutionsproducte	35
Schwefelkohlenstoff	37
Methylsulfonsäure	39
Nitrogensubstitutionsproducte	40
Amine	45
Hydrazine	47
Amide, Aminsäuren	48
Harnstoff	49
Thioharnstoff	52
Guanidin	53
Imide	54
Amidine	54
Nitrile	55
Blausäure	55
Ferrocyankalium	58
Ferricyankalium	60
Nitroprussidnatrium	60
Chlorcyan	61
Cyanmethyl	62
Isocyanmethyl	63
Cyansäure	64
Cyanursäure	65
Cyansäure-Methyläther	65
Isocyansäure-Methyläther	65
Methylsenföl	66
Sulfocyansäure	67
Sulfocyansäure-Methyläther	67
Cyan	67
Nitromethan	68
Phosphine	69
Arsine	71
Stibine	72
Metallverbindungen des Methyls	72
Methylsulfat	73
Methylnitrat	74
Methylborat	74
Methylsilicat	74
Aethylverbindungen	77
Aethan	77
Aethylen	77

	Seite
Acetylen	78
Aethylchlorid	78
Aethylbromid	79
Aethyljodid	79
Aethylenchlorid etc.	79
Aethylalkohol	81
Isäthionsäure	83
Taurin	83
Aethylnitrat	84
Aethylnitrit	84
Aether	84
Aldehyd	85
Aldehydammoniak	88
Paraldehyd	88
Metaldehyd	88
Chloral	89
Chloralhydrat	89
Bromal	90
Essigsäure	90
Essigäther	92
Acetessigäther	94
Acetylchlorid	95
Acetamid	96
Essigsäureanhydrid	97
Chloressigsäuren	97
Sulfonessigsäure	97
Aethylenglycol	98
Glycolsäure	99
Clycocoll	100
Glyoxal	101
Glyoxalsäure	101
Oxalsäure	101
Oxalsäureäther	102
Oxamid	102
Aethylmercaptan	103
Aethylsulfid	104
Sulfinverbindungen	104
Aethylbisulfid	104
Sulfaldehyd	104
Thiacetsäure	105
Aethylsulfosäure	105
Aethylamin etc.	105
Cholin	106
Neurin	106
Betaïn	106
Nitroäthan	106
Aethylphosphin	106
Triäthylarsin	107
Triäthylstibin	107
Zinkäthyl	107
Quecksilberäthyl	107
Cyanäthyl	107
Isocyanäthyl	107
Cyansäure-Aethyläther	107
Aethylsenföl	108
Propylverbindungen	109
Propylen	109
Trimethylen	110
Allylen	110
Propylchlorid	110
Isopropylchlorid	110
Propylbromid etc.	110
Propylalkohol	111
Isopropylalkohol	111
Propylaldehyd	112
Aceton	112
Ketone	114
Propionsäure	116
Propylenglycole	116
Milchsäure	117
Malonsäure	119
Brenztraubensäure	119
Glycerin	119
Nitroglycerin	121
Chlorhydrine	121
Glycerinsäure	122
Tartronsäure	122
Mesoxalsäure	122
Propylamin	122
Allylalkohol	123
Acroleïn	124
Acrylsäure	125
Allylchlorid etc.	125
Allylsenföl	125
Allylsulfid	126
Butylverbindungen	127
Butylchloride etc.	127
Butylalkohol	128
Isobutylalkohol	129
Butylaldehyd	130
Buttersäure	131
Isobuttersäure	131
Butylglycole	132
Butylglycolsäuren	132
Lactone	132
Bernsteinsäure	133
Isobernsteinsäure	134
Aepfelsäure	134
Asparagin	135
Weinsäure	136

	Seite
Traubensäure	138
Erythrit	140
Erythritsäure	141
Crotonaldehyd	141
Crotonsäure	141
Fumarsäure	141
Maleïnsäure	142
Butylamin	143
Amylverbindungen	143
Amylalkohole	143
Valeraldehyde	144
Valeriansäuren	145
Glutarsäure	146
Aethylmalonsäure	146
Brenzweinsäure	146
Angelicasäure	146
Hexylverbindungen	147
Hexylalkohole	147
Capronsäure	147
Leucin	147
Citronensäure	148
Mannit	149
Mannitsäure	149
Dulcit	149
Zuckersäure und Schleimsäure	150
Quercit und Pinit	150
Oenanthylalkohol	150
Oenanthylaldehyd	150
Oenanthylsäure	150
Caprylalkohol	150
Caprylsäure	150
Pelargonsäure	150
Caprinsäure	150
Laurostearinsäure	151
Myristinsäure	151
Palmitinsäure	151
Stearinsäure	151
Oelsäure	151
Walrath	151
Cetylalkohol	152
Cerotylalkohol	152
Cerotinsäure	152
Melissylalkohol	152
Fette	152
Kohlenhydrate	155
Traubenzucker	156
Gährung	157
Fruchtzucker	158
Lactose	159
Arabinose	159
Rohrzucker	159
Milchzucker	160
Melitose	161
Melezitose	161
Trehalose, Mycose	161
Stärkemehl, Amylum	161
Maltose	162
Inulin	162
Lichenin	162
Paramylum	162
Glycogen	163
Dextrin	163
Gummi	163
Cellulose, Pflanzenfaser	163
Schiessbaumwolle	164
Collodium	164
Tunicin	164
Pflanzenschleim	165
Pectinstoffe	165
Sorbin	165
Inosit	166
Harnsäure	166
Alloxan	168
Dialursäure	169
Murexid	169
Hydurilsäure	170
Barbitursäure	170
Parabansäure	170
Oxalantin	171
Hydantoïn	171
Allantoïn	171
Xanthin	172
Sarkin	172
Carnin	172
Theobromin	172
Coffeïn	172
Guanin	173
Kreatin	173
Kreatinin	173
Methylglycocoll, Sarkosin	173
Methyluramin	174
Glycocyamin	174
Rückblick	175
Aromatische Körper	197
Benzol	203
Chlorbenzole	205

	Seite
Diphenyl	205
Brombenzole	206
Jodbenzole	206
Nitrobenzole	206
Benzolsulfonsäuren	207
Hydroxylbenzol, Phenol	207
Nitrophenole	209
Phenoläther	210
Phenolsulfonsäuren	211
Phenolsulfhydrat	211
Brenzcatechin	211
Resorcin	212
Hydrochinon	212
Chinon	212
Chloranil	213
Pyrogallussäure	214
Phloroglucin	215
Anilin	215
Methylanilin	216
Formanilid	218
Acetanilid	218
Carbanilid	220
Cyansäurephenyläther	220
Sulfocarbanilid	220
Phenylsenföl	221
Diphenylamin	221
Phenylendiamin	222
Triamidobenzol	222
Azoxybenzol	223
Azobenzol	223
Hydrazobenzol	223
Benzidin	223
Diazobenzol	223
Chrysoïdine	224
Hydrazinverbindungen	226
Cyanbenzol	227
Phosphenylchlorid	228
Phenylphosphin	228
Quecksilberphenyl	228
Toluol	228
Chlortoluole	232
Nitrotoluol	234
Kresol	235
Benzylalkohol	235
Benzaldehyd	236
Benzoësäure	238
Chlorbenzoësäuren	241
Nitrobenzoësäuren	242
Amidobenzoësäuren	242
Sulfonbenzoësäure	244
Benzylamine	244
Benzylphosphine	245
Benzylcyanid	245
Benzylsulfhydrat	245
Hippursäure	245
Benzoylglycolsäure	246
Orcin	246
Lakmus	247
Kreosot	247
Salicylalkohol, Saligenin	247
Salicylaldehyd	248
Salicylsäure	248
Oxybenzoësäure	250
Paroxybenzaldehyd	250
Paraoxybenzoësäure	250
Anisalkohol	251
Anisaldehyd	251
Anissäure	251
Oxysalicylsäuren	251
Protocatechusäure	251
Veratrumsäure	251
Vanillin	252
Gentisin	252
Gallussäure	252
Gerbsäure	253
Toluidin	253
Anilinfarbstoffe	254
Rosolsäure	256
Xylol	256
Toluylalkohol	257
Toluylsäure	258
Alphatoluylsäure	258
Mandelsäure	258
Phtalsäuren	258
Xylidin	259
Phenolphtaleïn	259
Fluoresceïn	260
Eosin	260
Gallein	260
Cumol	261
Mesitylen	261
Methyläthylbenzol	261
Xylylsäuren	262
Mesitylensäure	262
Uvitinsäure	262
Trimesinsäure	262
Aethylbenzoësäure	262
Phenylpropionsäure	262
Zimmtalkohol	263
Zimmtaldehyd	264

	Seite
Zimmtsäure	264
Styrol	265
Cumarsäure	265
Cumarin	266
Melilotsäure	266
Kaffeesäure	267
Umbelliferon	267
Cymol	267
Durol	267
Thymol	268
Carvacrol	268
Cuminalkohol	268
Cuminaldehyd	268
Cuminsäure	268
Hexamethylbenzol	269
Mellithsäure	269
Reduction der Benzolderivate	269
Phenose	270
Hydrobenzoësäure	271
Hydrophtalsäuren	271
Hydromellithsäure	271
Indigo	272
Indigblau	272
Indigweiss	273
Isatin	273
Indol	274
Indoxyl	275
Condensation des Benzols	276
Fluoren	277
Carbazol	277
Rückblick	278
Naphtalin	282
Naphtalinchlorid	284
Chlornaphtalin	284
Naphtalintetrahydrür	285
Bromnaphtalin	285
Nitronaphtalin	285
Azonaphtalin	286
Naphtalinsulfonsäure	286
Naphtole	286
Dioxynaphtaline	287
Naphtochinone	287
Cyannaphtalin	288
Naphtoësäuren	288
Dicyannaphtaline	288
Dicarbonaphtoësäuren	288
Amidonaphtaline	288
Phenanthren	290
Diphensäure	290
Anthracen	291
Anthracencarbonsäure	291
Anthrachinon	291
Alizarin	292
Purpurin	293
Anthraflavinsäure	293
Isanthraflavinsäure	293
Frangulinsäure	293
Anthrapurpurin	293
Anthrachryson	293
Rufiopin	293
Rufigallussäure	293
Chrysophansäure	293
Chrysarobin	294
Chrysen	294
Fluoranthen	294
Pyren	294
Picen	294
Camphergruppe	295
Borneocampher	295
Campher	295
Monobromcampher	295
Campholsäure	295
Camphersäure	295
Menthol	296
Alantcampher	297
Campheröl	297
Aetherische Oele	297
Terpentinöl	298
Terpin	298
Terebinsäure	299
Citronenöl	299
Baldrianöl	299
Kümmelöl	299
Römisch Kümmelöl	299
Nelkenöl	299
Thymianöl	299
Petersilienöl	299
Wermuthöl	300
Rosenöl	300
Anisöl	300
Löffelkrautöl	300
Harze	300
Balsame	300
Gummiharze, Schleimharze	300
Colophonium	300
Copaivaharz	300
Perubalsam	301

	Seite
Storax	301
Tolubalsam	301
Benzoëharz	301
Aloë	301
Jalapenharz	301
Mastix	301
Kautschuk	301
Guttapercha	301
Bernstein	301
Asphalt	301
Pyridinbasen	302
Pyridin	303
Picolin	303
Lutidin	304
Collidin	304
Parvolin	304
Pyridincarbonsäuren	304
Chinolinbasen	305
Chinolin	307
Oxychinolin	308
Kairin	308
Chinaldin	308
Methylchinolin	308
Chinolincarbonsäuren	308
Naphtochinoline	308
Acridin	309
Anthrachinolin	309
Kynurensäure	309
Alkaloïde	309
Coniin	310
Conydrin	311
Nicotin	311
Sparteïn	311
Opiumbasen	311
Morphin	312
Codeïn	313
Narcotin	313
Mekonsäure	314
Chininbasen	314
Chinin	314
Cinchonin	315
Chinidin	316
Cinchonidin	316
Chinoïdin	316
Chinicin	316
Chinamin	316
Homochinin	316
Cinchotin	316
Hydrochinin	316
Cusconin	317
Aricin	317
Chinasäure	317
Chinovasäure	317
Strychnin	317
Brucin	318
Atropin	318
Hyoscyamin	318
Aconitin	318
Veratrin	318
Jervin	318
Berberin	319
Pilocarpin	319
Piperin	319
Piperinsäure	320
Piperidin	320
Eserin	320
Cocain	320
Sinapin	320
Lycin	320
Pelletierin	320
Curarin	321
Harmalin	321
Harmin	321
Colchicin	321
Corydalin	321
Chelidonin	321
Emetin	321
Ergotinin	321
Solanin	321
Ptomaïne	321
Auffindung der Alkaloïde	321
Pyrrol	323
Brenzschleimsäure	323
Tetrol	323
Furfurol	323
Thiophen	323
Glycoside	324
Amygdalin	324
Salicin	324
Coniferin	325
Aesculin	325
Daphnin	325
Phloridzin	325
Quercitrin	325
Hesperidin	326
Arbutin	326
Myronsäure	326
Convolvulin	326
Jalapin	326
Saponin	326

	Seite
Helleborin	326
Glycyrrhizin	326
Digitalin	326
Farbstoffe	327
Chromogene	327
Flechtenstoffe	328
Orsellsäure	328
Evernsäure	328
Usninsäure	328
Erythrinsäure	328
Vulpinsäure	328
Hämatoxylin	328
Santalin	329
Brasilin	329
Carthamin	329
Polychroit	329
Curcumin	329
Carminsäure	329
Chlorophyll	330
Bitterstoffe	330
Aloïn	330
Santonin	330
Picrotoxin	330
Cetrarin	331
Quassiin	331
Absynthin	331
Cantharidin	331
Kossin	331
Betulin	331
Carotin	331
Chrysin	331
Ostruthin	331
Peucedanin	331
Cascarillin	331
Columbin	331
Smilacin	332
Gallenstoffe	332
Glycocholsäure	332
Cholsäure	332
Taurocholsäure	332
Hyoglycocholsäure	333
Hyotaurocholsäure	333
Cholesterin	333
Gallenfarbstoffe	333
Proteïnstoffe	334
Tyrosin	335
Peptone	335

	Seite
Albumin	336
Krystallin	337
Globulin	337
Paralbumin	337
Caseïn	337
Legumin	337
Fibrin	337
Paraglobulin	337
Fibrinogen	337
Myosin	338
Kleber	338
Proteïde	338
Hämoglobin	338
Hämatin	338
Vitellin	339
Lecithin	339
Neurin	339
Albuminoïde	341
Amyloïd	341
Leim	341
Glutin	341
Chondrin	341
Keratin	342
Mucin	342
Elastin	342
Seidenfibrin	342
Anhang	344
Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs	344
Bestimmung des Stickstoffs	347
Bestimmung des Chlors, Broms, Jods	348
Bestimmung des Schwefels und Phosphors	348
Dampfdichtebestimmung	349
Analytische Methode zur Erkennung der Constitution	354
Synthetische Methoden zur Erkennung der Constitution	357
Condensation	361
Polymerisation	363
Einwirkung der Reagentien auf organische Verbindungen	365
Umlagerung der Atome	369

Einleitung.

Seit den ersten Anfängen der chemischen Wissenschaft, als man die Stoffe in ihrer Zusammensetzung zu erkennen und nach derselben zu ordnen begann, behandelte man diejenigen Verbindungen, welche der Kohlenstoff bildet, gesondert von denen aller anderen Elemente, theils, weil ihre Anzahl ausserordentlich gross war, namentlich aber, weil dieselben, soweit sie in der Natur vorkommen, mit nur wenigen Ausnahmen durch den Lebensprocess des thierischen oder pflanzlichen Organismus erzeugt werden, und die Versuche, sie aus ihren Elementen darzustellen, scheiterten. Man nahm daher an, dass sie gar nicht auf chemischem Wege gebildet werden könnten, dass sie vielmehr in der organischen Natur unter Mitwirkung einer geheimnissvollen Kraft, die man Lebenskraft nannte, entständen, und bezeichnete sie als organische Verbindungen. So entstand der Name organische Chemie, und man hat bis jetzt, obwohl es gelungen ist, sehr viele solcher Stoffe aus den Elementen zusammenzusetzen und daher die Annahme einer Lebenskraft hat schwinden müssen, diesen Namen beibehalten, wenn auch dieser Theil der allgemeinen Chemie besser als Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen wäre.

Die in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen enthalten neben Kohlenstoff nur wenige Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, entweder jedes allein an Kohlenstoff gebunden, oder zwei von ihnen, oder endlich alle drei. Nur einige enthalten ausserdem noch Schwefel und Phosphor. Dagegen hat man auf chemischem Wege fast alle Elemente in Kohlenstoffverbindungen eingeführt.

Um über das Wesen einer Verbindung Aufschluss zu erhalten, ist es vor Allem erforderlich, die sie zusammensetzenden Stoffe und deren Mengenverhältnisse zu kennen, es ist demnach auch für das Studium der organischen Körper Grundbedingung, die qualitative und quantitative Analyse auszuführen. Die Methoden der qualitativen und quantitativen Prüfung fallen meist zusammen, weshalb wir hier sogleich die letzteren kurz anführen wollen und wegen der Details der Ausführung auf den Anhang verweisen.

Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets in einer Operation bestimmt, und zwar indem man eine gewogene Menge Substanz mit einer Sauerstoffverbindung, welche ihren Sauerstoff bei höherer Temperatur leicht abzugeben vermag (Kupferoxyd, Bleichromat), glüht, wodurch der Kohlenstoff zu Kohlensäure CO_2, der Wasserstoff zu Wasser H_2O oxydirt, verbrannt wird. Diese Operation nennt man Verbrennung. Das Wasser wird in einem mit trockenem Chlorcalcium, die Kohlensäure in einem mit Kalilauge gefüllten Apparate absorbirt, beide Apparate vor und nach der Verbrennung gewogen und so das Gewicht des Wassers und der Kohlensäure ermittelt. Daraus berechnet man das Gewicht des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs.

Der Sauerstoff wird nicht direct bestimmt, sein Gewicht vielmehr aus dem an 100 Proc. fehlenden Gewichte der Summe aller anderen Bestandtheile berechnet.

Der Stickstoff wird entweder bestimmt, indem man die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz in der Weise leitet, dass der Stickstoff als Gas entweicht, über Quecksilber aufgesammelt und aus seinem Volumen mit Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes sein Gewicht berechnet wird, oder er wird in Ammoniak übergeführt und dessen Menge bestimmt.

Chlor, Brom, Jod werden nach Zersetzung der organischen Substanz (durch Glühen derselben mit gebranntem Kalk oder durch vollständige Oxydation derselben mittelst rauchender Salpetersäure bei höherer Temperatur) an Silber gebunden und als Silberchlorid, -bromid oder -jodid bestimmt.

Schwefel und Phosphor werden durch Oxydation der organischen Substanz (Glühen mit einem Gemisch von Salpeter und Natriumcarbonat, oder Digestion mit rauchender Salpetersäure) in Schwefelsäure und Phosphorsäure umgewandelt, erstere an Barium gebunden und bestimmt, letztere durch Magnesiumsulfat und Ammoniak in Magnesium-Ammoniumphosphat verwandelt und so gewogen.

Wenn nun nach den eben erwähnten Methoden die Gewichtsmengen aller Bestandtheile einer organischen Substanz ermittelt worden sind, so bilden die gefundenen Procentzahlen die erste Grundlage zur Feststellung der chemischen Formel

der Verbindung. Wir kennen die Gewichtsmengen, welche je einem Atom eines jeden Elements, das wir als Bestandtheil der untersuchten Substanz gefunden haben, entsprechen, wissen z. B., dass je 12 Gewichtstheile Kohlenstoff aus genau so vielen Atomen Kohlenstoff bestehen, wie 16 Gewichtstheile Sauerstoff aus Atomen Sauerstoff, und wie 1 Gewichtstheil Wasserstoff aus Wasserstoffatomen. Wir brauchen deshalb die in der Analyse gefundenen Procentzahlen der einzelnen elementaren Bestandtheile nur durch die denselben entsprechenden Atomgewichtszahlen zu dividiren, um das Verhältniss der Atome der verschiedenen Elemente zu einander in der Verbindung zu erfahren.

Hätten wir z. B. in irgend einer Substanz, welche lediglich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, durch die Analyse 40 Proc. Kohlenstoff und 6.6 Proc. Wasserstoff gefunden, so würde die zu 100 Proc. noch fehlende Menge auf Sauerstoff kommen, da dieser aus dem Verluste berechnet werden muss, d. h. 53.4 Proc. Dividiren wir nun, um das Verhältniss der in der Verbindung enthaltenen Atome zu einander zu finden, die gefundenen Procentzahlen eines jeden Elements durch das dem betreffenden Element zukommende Atomgewicht, also für Kohlenstoff durch 12, für Wasserstoff durch 1, für Sauerstoff durch 16, so erhalten wir für $C = \frac{40.0}{12} = 3.3$, für $H = \frac{6.6}{1} = 6.6$, für $O = \frac{53.4}{16} = 3.3$, d. h. auf je 3.3 Atome C sind 6.6 Atome H und 3.3 Atome O in der Verbindung enthalten. Wir bemerken sofort, dass die Verhältnisse von Kohlenstoff zu Wasserstoff und zu Sauerstoff die von 1 : 2 : 1 sind, also

$$C + 2H + O \text{ oder } CH_2O.$$

Mit dieser so gewonnenen Formel drücken wir keineswegs in jedem Falle die wahre chemische Formel der untersuchten Substanz aus, vielmehr lehrt dieselbe uns eben nur das Verhältniss der einzelnen Atome zu einander kennen. Es giebt nämlich eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche dieses Verhältniss zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zeigen, in welchen das Atomverhältniss 1 C : 2H : 1O statt hat. Von diesen Verbindungen ist eine bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, andere sind Flüssigkeiten, noch andere

sind feste Körper, und auch die flüssigen und festen Verbindungen zeigen unter einander die grössten chemischen und physikalischen Unterschiede. Aber nicht alle diese Verbindungen besitzen dieselbe Moleculargrösse, d. h. nicht alle enthalten im Molecül nur ein Kohlenstoff-, zwei Wasserstoff- und ein Sauerstoffatom, sondern von dem einen enthält das Molecül zwei Kohlenstoff-, vier Wasserstoff- und zwei Sauerstoffatome, es ist doppelt so gross als die einfachste Verhältnissformel anzeigt, von anderen enthält das Molecül 3C, 6H und 3O, es ist dreimal so gross, von noch anderen enthält das Molecül sogar 6C und 12H und 6O, es ist sechsmal so gross als CH_2O.

Es wird daher die Aufgabe des Chemikers sein, sobald er die procentische Zusammensetzung einer Verbindung und damit das Verhältniss der Atome zu einander erforscht hat, die Moleculargrösse dieser Verbindung zu erforschen. Es führen verschiedene Wege zu diesem Ziele.

Ist die Verbindung ein Gas, oder kann sie, ohne Zersetzung zu erleiden, durch höhere Temperatur in den gasförmigen Zustand übergeführt werden, so hat man nur nöthig, das Gewicht eines bestimmten Volumens der gasförmigen oder der in den gasförmigen Zustand übergeführten Verbindung zu ermitteln, um die Grösse des Molecüls festzustellen. Denn bekanntlich verhalten sich die Gewichte gleicher Volume verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke wie die Moleculargewichte, weil stets ein gleich grosser Raum von einer gleich grossen Anzahl von Molecülen erfüllt ist, die Gase mögen sonst so verschieden wie möglich sein (vergl. anorg. Chem. S. 20). Wenn also das Gewicht eines Volums Wasserstoff gleich zwei ist (das Moleculargewicht des Wasserstoffs ist gleich zwei), so wird das Gewicht eines Volums Salzsäure $= 36.5$ ($H = 1 + Cl = 35.5$) sein, oder wenn wir das Volumgewicht des Wasserstoffs $= 1$ annehmen, so wird das Gewicht des gleichen Volums Salzsäure (natürlich stets bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck gemessen) $= \frac{36.5}{2} = 18.25$ sein. Es wiegt also ein Volum Salzsäure 18.25 mal so viel als dasselbe Volum Wasserstoff, unter denselben Bedingungen gewogen. Wenn wir daher das Moleculargewicht der Salzsäure nicht kennen würden, dagegen

gefunden hätten, dass sie 18.25 mal so schwer ist als Wasserstoff, ihr Gasvolumgewicht bestimmt hätten, dann brauchten wir dieses Volumgewicht der Salzsäure nur mit 2 zu multipliciren, um das Moleculargewicht derselben zu erhalten. Das Moleculargewicht einer gasförmigen Substanz ist stets doppelt so gross als ihr auf Wasserstoff als Einheit bezogenes Volumgewicht. Hätten wir also bei einer Substanz, deren einfachste Formel (Atomverhältnissformel) nach der Analyse durch CH_2O ausgedrückt wird, gefunden, dass ihr Volumgewicht = 30 sei, d. h. dass sie im gasförmigen Zustande gewogen 30 mal so schwer als Wasserstoff sei, so würde ihr Moleculargewicht $30 \times 2 = 60$ sein. Nun ist aber das Gewicht einer Substanz, deren Formel durch CH_2O ausgedrückt wird, $= C + 2H + O = 12 + 2 + 16 = 30$, die Molecularformel unserer Substanz muss also doppelt so gross sein als CH_2O, d. h. $2C + 4H + 2O = C_2H_4O_2$.

Angenommen wir hätten das Volumgewicht einer anderen Substanz, deren einfachste Formel durch CH_2O ausgedrückt wird, zu 45 gefunden, so würde das Moleculargewicht derselben $= 45 \times 2 = 90$ sein, also dreimal so gross, als der Formel CH_2O entspricht, d. h. $= C_3H_6O_3$ u. s. w.

Die Methoden zur Ausführung der Gasvolumgewichtsbestimmung, oder wie man sie gewöhnlich nennt, Dampfdichtebestimmung, solcher Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig sind, sind im Anhange beschrieben.

Man kann ferner die Moleculargrösse einer Verbindung dadurch bestimmen, dass man, wenn der organische Körper sich wie eine Säure oder wie eine Base verhält, Salze darstellt und nach einer abermaligen quantitativen Analyse das Verhältniss seiner Atome zu einander berechnet. Die Essigsäure z. B. gehört zu den oben erwähnten Substanzen, deren Atomverhältnissformel durch CH_2O ausgedrückt wird. Sie ist eine Säure, löst Silberoxyd auf und bildet eine krystallisirende Verbindung, welche 14.4 Proc. Kohlenstoff, 1.8 Proc. Wasserstoff, 19.1 Proc. Sauerstoff und 64.7 Proc. Silber enthält. Dividiren wir jetzt diese Zahlen durch die Atomgewichte der entsprechenden Elemente, also 14.4 durch 12 (Kohlenstoff), 1.8 durch 1 (Wasserstoff), 19.1 durch 16 (Sauerstoff) und 64.7 durch 108 (Atomgewicht des Silbers), so erhalten wir:

$$C = \frac{14.4}{12} = 1.2;\ H = \frac{1.8}{1} = 1.8;$$

$$O = \frac{19.1}{16} = 1.2;\ Ag = \frac{64.7}{108} = 0.6.$$

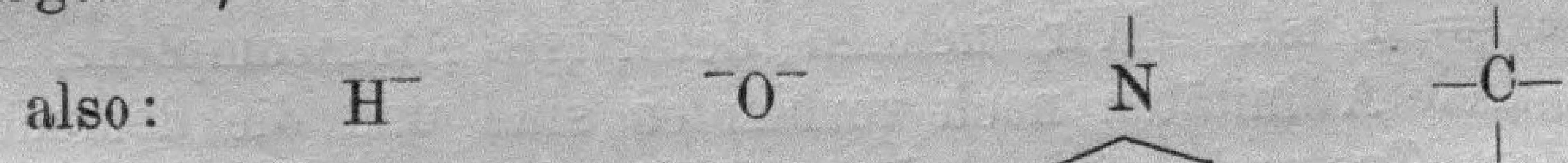
Wir sehen sofort, dass das Verhältniss des Silbers zum Kohlenstoff wie 1 : 2, zu Wasserstoff wie 1 : 3, zu Sauerstoff wie 1 : 2 ist. Es sind also in dieser Verbindung auf ein Atom Silber zwei Atome Kohlenstoff, drei Atome Wasserstoff und zwei Atome Sauerstoff enthalten, also $AgC_2H_3O_2$. Nun ersetzt aber das Silber in Säuren ein Atom Wasserstoff, fügen wir daher in unserer Formel statt des Ag ein H wieder ein, so erhalten wir als Formel für die Essigsäure $C_2H_4O_2$, und das ist auch die Molecularformel derselben. In ähnlicher Weise verhalten sich die organischen Körper, welche basischen Charakter besitzen. Diese Verbindungen vereinigen sich direct mit Säuren, und man kann häufig aus der Menge der Säure, mit welcher sie sich verbinden, die Moleculargrösse der Verbindung berechnen. Ist dagegen die zu untersuchende Substanz weder eine Säure noch eine Base, noch ohne Zersetzung vergasbar, dann kann nur ein genaues Studium ihrer chemischen Metamorphosen zur Ermittelung der Moleculargrösse führen.

Hat man von einer Verbindung sowohl die Zusammensetzung als auch die Moleculargrösse ermittelt, so ist durch die daraus gewonnene chemische Formel die Verbindung noch nicht so charakterisirt, dass eine Verwechselung mit einer anderen nicht möglich ist. Es giebt nämlich eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen, denen andere entsprechen, welche sowohl vollkommen gleiche Zusammensetzung als auch gleiche Moleculargrösse mit ihnen besitzen und doch in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften von ihnen verschieden sind. So giebt es zum Beispiel fünf Körper, deren Zusammensetzung und Molecül die Formel C_3H_6O verlangen. Die Verschiedenheit dieser fünf Körper kann nur in ihrem inneren Bau, in ihrer Constitution begründet sein, und wir sind genöthigt, sobald aus dem Zusammenhange nicht unzweifelhaft erhellt, welchen der fünf Körper C_3H_6O wir meinen, in unserer Formel zugleich die Constitution, die Structur der von uns besprochenen Verbindung auszudrücken. So sind die Constitutionsformeln entstanden, deren wir uns neben den Molecularformeln in der Folge bedienen werden.

Um die Constitutionsformeln zu verstehen, müssen wir einige Gesetze, die zwar in der anorganischen Chemie schon hervortreten, deren Besprechung jedoch dort wegen der Einfachheit der Verhältnisse gewöhnlich unterbleibt, hier vorausschicken.

Substitution.

Der Kohlenstoff wird bekanntlich als vierwerthiges Element betrachtet. Diese Vierwerthigkeit bildet das Fundament, auf welchem sich die complicirtesten Verbindungen aufbauen lassen, wenn damit das Gesetz der *Vertretbarkeit äquivalenter Mengen von Elementen unter einander* verbunden wird. Der einwerthige Wasserstoff kann Atom für Atom durch das gleichfalls einwerthige Chlor, oder Brom, oder Kalium, oder Silber vertreten werden, an die Stelle eines Atoms Wasserstoff kann sich ein Atom Chlor lagern, dieses füllt denselben Platz aus, wie sein Vorgänger, es stellt mit seiner atombindenden Kraft, seiner Affinitätskraft, die gleich *eins* ist, das durch den Austritt eines Atoms H gestörte Gleichgewicht der Verbindung wieder her. Ferner kann ein Atom Wasserstoff durch die gleichwerthige Menge Sauerstoff vertreten werden, d. h. da die atombindende Kraft des Sauerstoffs zweimal so gross ist als die des Wasserstoffs, durch ein halbes Atom Sauerstoff. Da aber ein halbes Atom Sauerstoff nicht denkbar ist, so müssen wir logischer sagen: durch die Hälfte der atombindenden Kraft eines Atoms Sauerstoff, die andere Hälfte muss dann durch irgend eine andere Kraft, die gleich der des Wasserstoffs ist (= 1) im Gleichgewicht gehalten sein. Wir wollen des leichteren Verständnisses wegen gleich Beispiele anführen. Wir bezeichnen deshalb durch kleine Striche neben den die Elemente bedeutenden Buchstaben die Anzahl der atombindenden Kräfte des Elements dergestalt, dass ein Strich die Einheit ausdrückt,



also:	H⁻	⁻O⁻	N (dreistrichig)	—C— (vierstrichig)
	einwerthig,	zweiwerthig,	dreiwerthig,	vierwerthig,

Nun betrachten wir die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs, das ist die Verbindung von einem Atom Kohlenstoff mit 4 Atomen Wasserstoff

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array}$$

In dieser Verbindung kann ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor, Brom, Jod, Kalium etc. ersetzt werden, also:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-Cl \\ | \\ H \end{array}; \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-Br \\ | \\ H \end{array}; \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-J \\ | \\ H \end{array}; \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-K \\ | \\ H \end{array}$$

oder durch die Hälfte der atombindenden Kraft des Sauerstoffs, dessen andere Hälfte durch ein einwerthiges Element neutralisirt ist, also

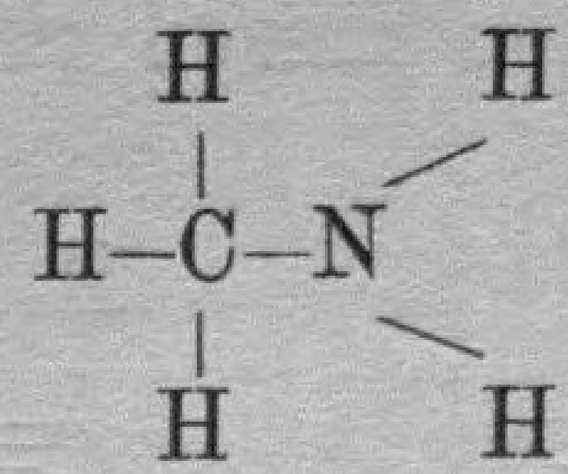
$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-O-K \\ | \\ H \end{array} \quad \text{oder auch} \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-O-H \\ | \\ H \end{array}$$

Wir sehen demnach aus diesen beiden letzten Fällen, dass die Gruppe OK $({}^{-}O^{-}K)$ und OH $({}^{-}O^{-}H)$ wie ein einwerthiges Element ein Atom Wasserstoff zu vertreten im Stande ist. Und es darf uns dies nicht auffallend sein, wenn wir erwägen, dass in der Gruppe CH_3

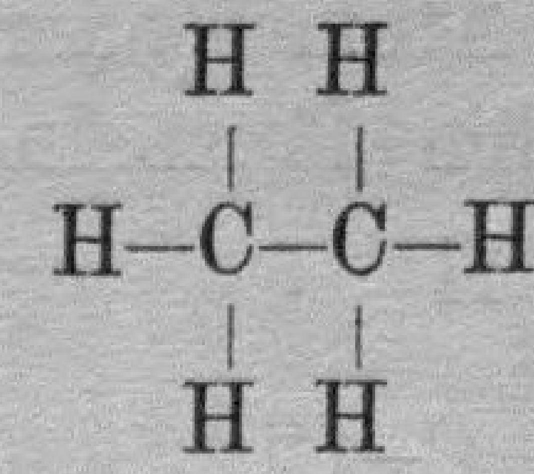
$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C- \\ | \\ H \end{array}$$

eine ungesättigte Affinität frei wirkend ist und nur durch eine gleich grosse Kraft unwirksam gemacht werden kann, gleichgültig ob diese gegenwirkende Kraft die volle Kraft eines Atoms eines einwerthigen Elements, oder der Rest aller wirkenden Kräfte eines Atomcomplexes ist, wenn nur seine Grösse = 1 ist. Wir nennen derartige Atomcomplexe, in denen freie Affinitäten noch vorhanden sind und die demnach in freiem Zustande nicht existenzfähig sind, sondern nur als in sich geschlossene Gruppen in Verbindungen vorkommen und meist als solche aus einer Verbindung in eine andere übergeführt werden können, **Radicale.** Die Gruppe OH (Hydroxyl) ist ein Radical.

In derselben Weise fortfahrend können wir auch ein H durch die Gruppe NH_2, die ebenfalls einwerthig ist, ja sogar durch die Gruppe CH_3 ersetzen und gelangen so zu den Formeln



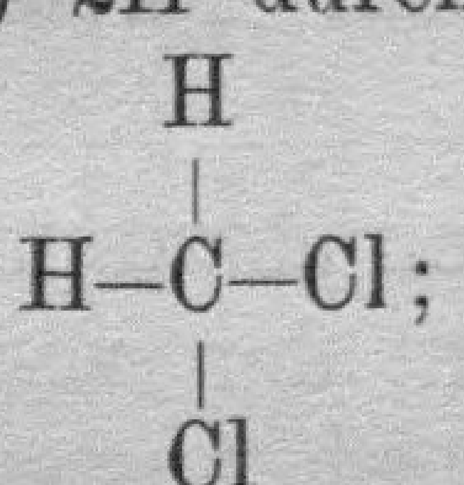
und



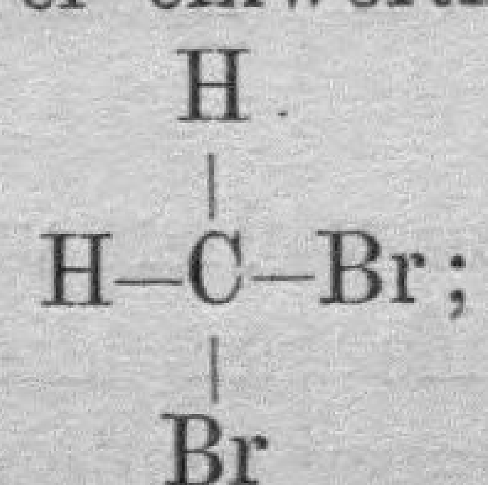
Die letztere Formel $CH_3{-}CH_3$ bezeichnet eine Verbindung einer neuen Kohlenstoffreihe, mit welcher wir in derselben Weise alle Substitutionen vornehmen können, wie mit der Verbindung CH_4, doch wollen wir noch bei unserem ersten Beispiele bleiben.

Wir haben bis jetzt in der Gruppe CH_4 nur ein Atom H durch andere einwerthige Atome oder Atomgruppen (Radicale) vertreten lassen; in gleicher Weise können wir zwei Atome H durch zwei einwerthige Atome oder Radicale oder durch ein zweiwerthiges Atom, oder durch ein zweiwerthiges Radical ersetzen. Wir würden dann z. B. folgende Körper erhalten:

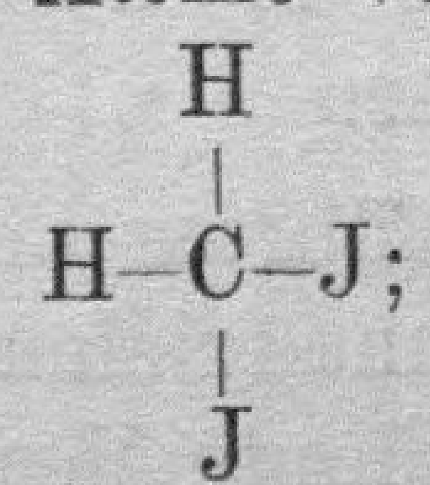
1) 2H durch zwei einwerthige Atome vertreten:



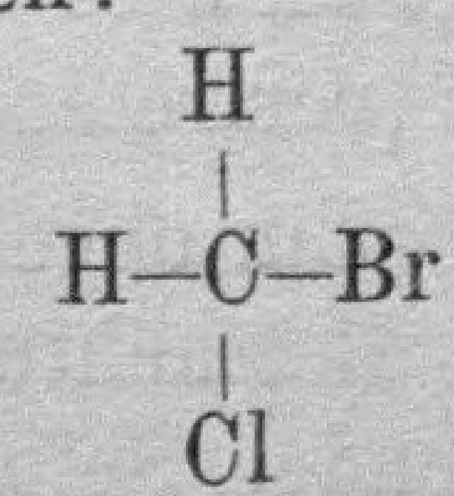
(CH_2Cl_2)



(CH_2Br_2)

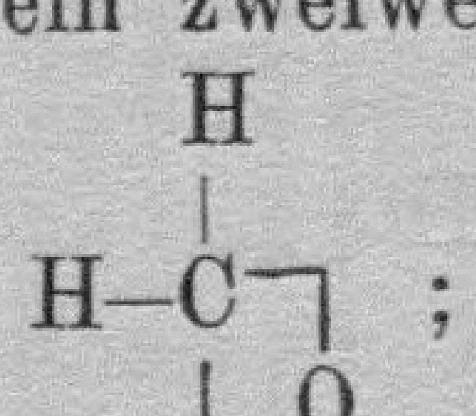


(CH_2J_2)

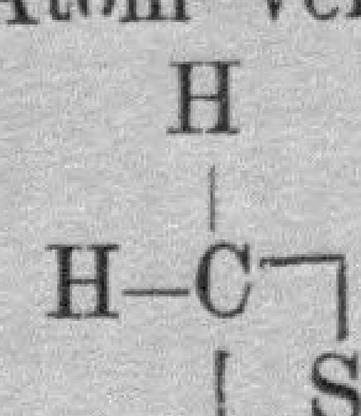


(CH_2BrCl)

2) 2H durch ein zweiwerthiges Atom vertreten:



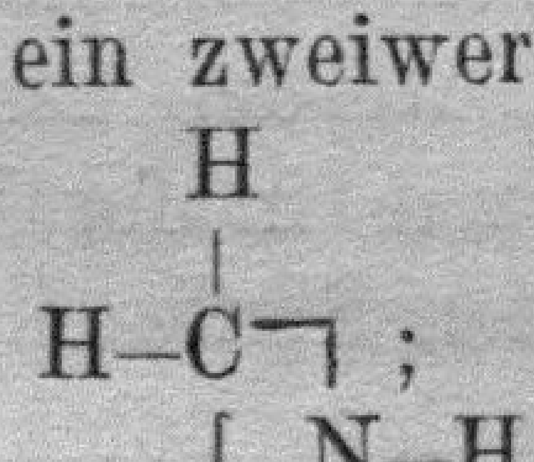
($CH_2{=}O$)



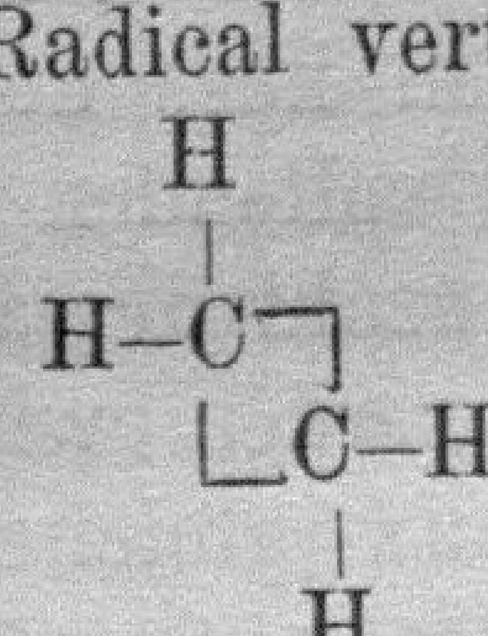
($CH_2{=}S$)

etc.

3) 2H durch ein zweiwerthiges Radical vertreten:

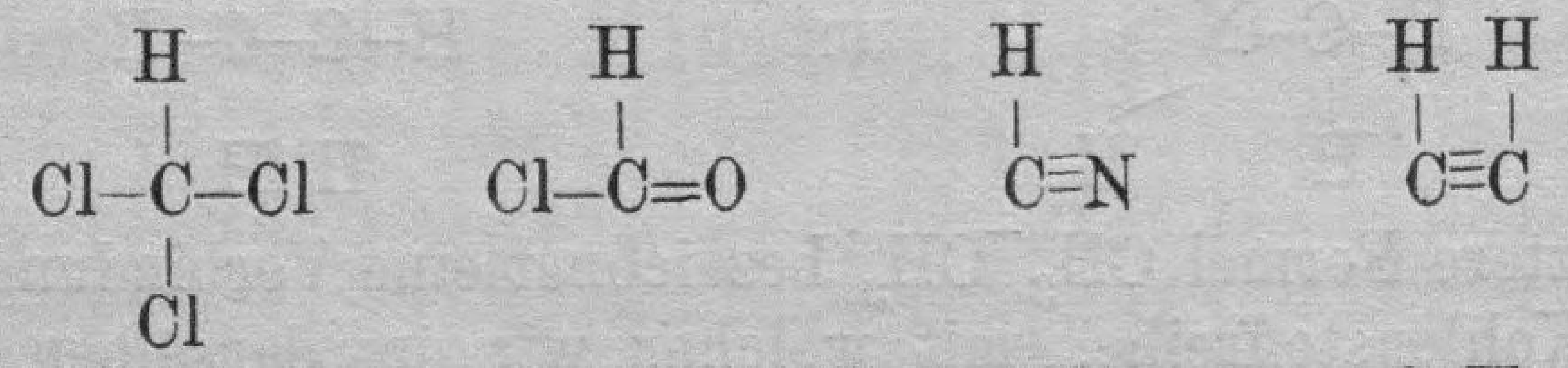


($CH_2{=}NH$)



($CH_2{=}CH_2$)

Wir können ferner in der Gruppe CH_4 3 Atome H durch 3 einwerthige Atome oder Radicale, oder durch ein zweiwerthiges und ein einwerthiges Atom, oder durch ein dreiwerthiges Atom (oder Radical) vertreten lassen und würden dann zu den Formeln gelangen:



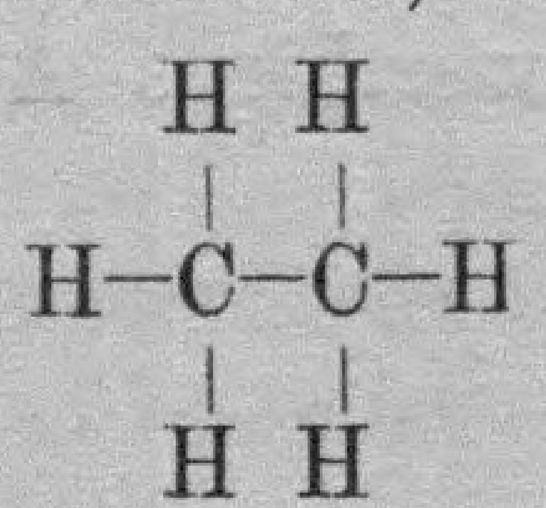
$CHCl_3$ $\quad$ $CHCl\,O$ $\quad$ CHN $\quad$ C_2H_2

Schliesslich könnten wir allen 4 Atomen Wasserstoff 4 einwerthige Elemente substituiren, oder ein zweiwerthiges und zwei einwerthige, oder zwei zweiwerthige, oder ein dreiwerthiges und ein einwerthiges Element; Beispiele dafür wären:

$$C\,Cl_4\,; \quad CO\,Cl_2\,; \quad CO_2\,; \quad CN\,Cl.$$

Wir werden später eine noch grössere Mannigfaltigkeit der Substitutionen kennen lernen, hier haben wir nur den Grundsatz fest im Auge zu behalten, dass nur äquivalente, gleichwerthige Mengen von Atomen oder Radicalen sich vertreten können.

Ein oben angeführtes Beispiel wollen wir nun etwas näher der Betrachtung unterziehen. Es ist die auf der vorhergehenden Seite erwähnte Verbindung, welche durch Austausch eines Atoms Wasserstoff in der Verbindung CH_4 durch das einwerthige Radical CH_3 entsteht, nämlich



oder $CH_3{-}CH_3$, d. h. C_2H_6.

In dieser schon complicirteren Verbindung können wir, wie bereits oben kurz angedeutet worden ist, dieselben Substitutionen sich vollenden lassen, wie in der Verbindung CH_4, nur wird die Anzahl der abgeleiteten Stoffe eine noch grössere, und überdies werden wir hier schon solchen Körpern begegnen, die trotz gleicher Zusammensetzung doch von einander verschieden sein müssen, weil in ihnen die Gruppirung der Atome innerhalb des Molecüls nicht die gleiche ist.

Wird z. B. in der Verbindung $CH_3{}^-CH_3$ ein Atom Wasserstoff durch irgend ein einwerthiges Element oder ein einwerthiges Radical vertreten, wir wählen der Einfachheit wegen wieder Chlor, so entsteht die Verbindung $CH_3{}^-CH_2Cl$. Solcher Verbindungen kann es nur eine einzige geben, es ist gleichgültig, ob dieselbe $CH_2Cl^-CH_3$ oder $CH_3{}^-CH_2Cl$ geschrieben wird, denn die verschiedenen Atome Wasserstoff wirken in der Gruppe $CH_3{}^-CH_3$ völlig in gleicher Weise. Wohin wir auch das Chloratom verlegen, stets nimmt es (räumlich gedacht) dieselbe Lage ein gegenüber den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen. Die Formel $CH_3{}^-CH_2Cl$ soll uns nichts anderes ausdrücken, als dass wir eine Verbindung vor uns haben, welche aus zwei mit einfacher Affinität an einander gebundenen Kohlenstoffatomen besteht. Bei dem einen der beiden Kohlenstoffatome sind die übrigen drei Affinitäten lediglich durch drei Wasserstoffatome, bei dem anderen dagegen zwei durch zwei Wasserstoffatome und eins durch ein Chloratom neutralisirt. Welches der beiden Kohlenstoffatome aber wir als erstes und welches wir als zweites schreiben, ist völlig gleichgültig. Es ist also nur eine Verbindung möglich, welcher die Zusammensetzung C_2H_5Cl ($CH_3{}^-CH_2Cl$) zukommt.

Anders schon gestaltet sich das Verhältniss, wenn wir ein zweites Chloratom einem Wasserstoffatom substituiren. Es sind alsdann zwei Fälle denkbar. Entweder verdrängt das zweite Chloratom ein Wasserstoffatom von demjenigen Kohlenstoffatom, welches schon ein Chloratom besitzt, um die Verbindung $CH_3{}^-CHCl_2$ zu bilden, oder es ersetzt ein Wasserstoffatom an dem anderen Kohlenstoffatom, um den Körper $CH_2Cl^-CH_2Cl$ entstehen zu lassen, d. h. entweder erhalten wir eine Verbindung, in welcher das eine der beiden Kohlenstoffatome mit d r e i Wasserstoffatomen, das andere mit nur e i n e m Wasserstoffatom und z w e i Chloratomen vereinigt ist, oder eine solche, in welcher b e i d e Kohlenstoffatome nur noch mit zwei Wasserstoffatomen, beide aber auch noch mit je einem Chloratom verbunden sind. Hiermit haben wir zwei Körper gewonnen, die bei absolut gleicher Zusammensetzung und gleicher Moleculargrösse verschiedene Eigenschaften besitzen müssen, weil die gegenseitige Stellung der beiden Chloratome die Eigenschaften der Verbindung in hohem Maasse beeinflusst. Solche Verbindungen, welche bei Gleichheit der Zusammen-

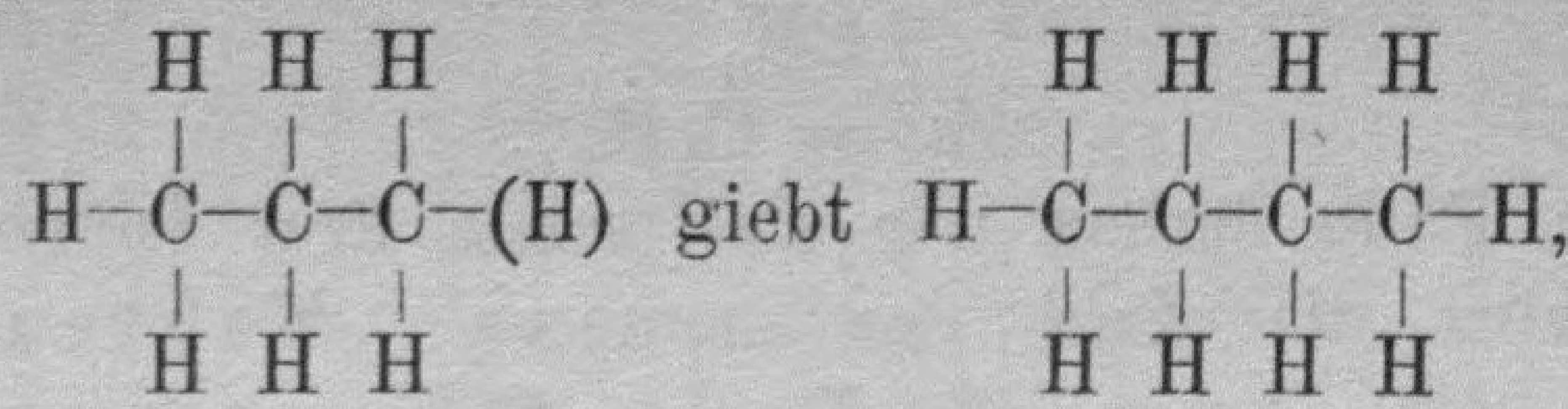
zetzung und des Molecüls Verschiedenheit der Eigenschaften zeigen, nennt man isomere Verbindungen.

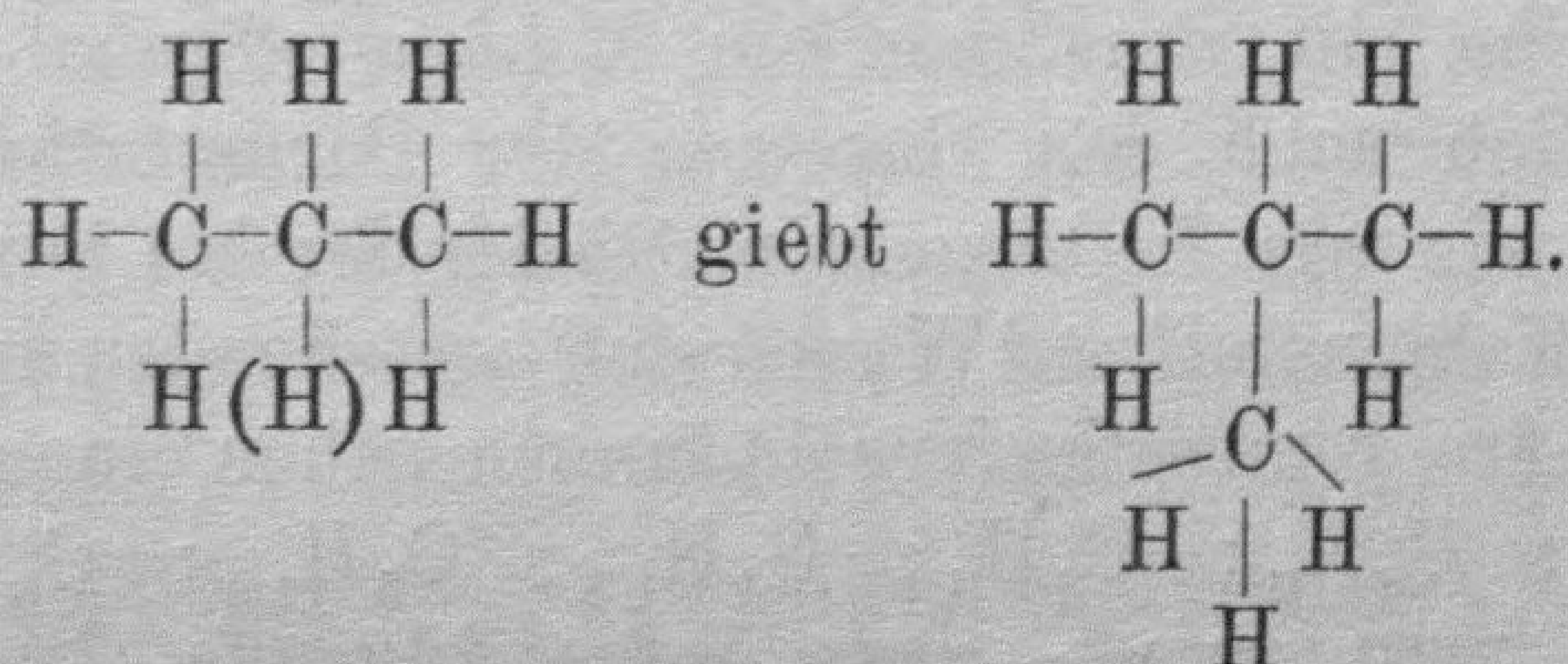
Die grosse Anzahl der Isomerien hat die Chemiker genöthigt, tiefer in den Bau der Verbindungen einzudringen, weil, wie oben schon erwähnt, bei isomeren Verbindungen die Ungleichheit der Eigenschaften derselben lediglich eine Folge der nicht gleichen Anordnung der Atome innerhalb des Molecüls, d. h. der nicht gleichen Constitution derselben, sein muss.

Derselbe Fall von Isomerie liegt vor, sobald in die Verbindung $CH_3{}^-CH_3$ drei Chloratome eintreten. Man sieht sofort, dass die beiden Möglichkeiten gegeben sind $CH_2Cl^-CHCl_2$ und $CH_3{}^-CCl_3$. Eine dritte Verbindung, d. h. eine dritte Art der Vertheilung der drei Chloratome an die beiden Kohlenstoffatome ist nicht denkbar.

So können wir also in der Verbindung $CH_3{}^-CH_3$ allmählich alle Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Radicale ersetzen, und zwar entsteht nur je eine Verbindung, wenn wir ein Wasserstoffatom durch ein Atom eines einwerthigen Elements oder durch ein einwerthiges Radical vertreten lassen, und je zwei isomere Verbindungen, wenn wir zwei Wasserstoffatome durch zwei Atome eines einwerthigen oder ein Atom eines zweiwerthigen Elements oder durch zwei einwerthige oder ein zweiwerthiges Radical ersetzen. In gleicher Weise können stets zwei isomere Verbindungen beim Austausch von drei und von vier Wasserstoffatomen durch die gleichwerthige Menge irgend welcher Elemente oder Radicale entstehen. Werden aber fünf oder gar alle sechs Wasserstoffatome der Verbindung $CH_3{}^-CH_3$ durch andere Elemente oder Radicale ersetzt, so kann nur wieder je eine neue Verbindung dadurch entstehen. Wir wollen hier nur noch den einen Fall hervorheben, dass nämlich ein Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical CH_3 vertreten ist, alsdann wird die Verbindung $CH_3{}^-CH_2{}^-CH_3$ oder C_3H_8 erhalten. Selbstverständlich ist nach den obigen Ausführungen nur eine solche Verbindung möglich. Findet jedoch in dieser abermals dieselbe Substitution statt, so kann das Radical CH_3 entweder ein Wasserstoffatom eines der beiden in der Verbindung C_3H_8 vorhandenen CH_3, oder aber des CH_2 austauschen und es entsteht im ersten Fall die Verbindung $CH_3{}^-CH_2{}^-CH_2{}^-CH_3$,

im zweiten dagegen $CH_3{-}CH{-}CH_3$ (mit CH_3 am mittleren CH). Des leichteren Verständnisses wegen wollen wir in den folgenden beiden Formeln dasjenige H, welches durch CH_3 ausgetauscht werden soll, durch eine Klammer kenntlich machen:





Im ersten Fall bilden die Kohlenstoffatome eine kettenförmig an einander gebundene Reihe, im zweiten sind jedoch drei Kohlenstoffatome an das vierte gebunden. Es sind demnach zwei isomere Verbindungen C_4H_{10} möglich.

Wenn wir in den so erhaltenen zwei Verbindungen C_4H_{10} abermals ein H durch das Radical CH_3 ersetzen, so erhalten wir aus der ersten Verbindung, nämlich $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$, durch Austausch eines H in einem der beiden vorhandenen CH_3 die Verbindung

a) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$,

durch Austausch eines H in einem der beiden vorhandenen CH_2 die Verbindung

b) $CH_3{-}CH_2{-}CH{-}CH_3$.
$\qquad\qquad\quad|$
$\qquad\qquad CH_3$

Aus der zweiten Verbindung, nämlich $CH_3{-}CH{-}CH_3$ (mit CH_3 am mittleren CH) erhalten wir durch Austausch eines H der drei vorhandenen CH_3 durch Radical CH_3 die Verbindung

$CH_3{-}CH_2{-}CH{-}CH_3$
$\qquad\qquad\quad|$
$\qquad\qquad CH_3$

Wir sehen aber sofort, dass dieselbe identisch ist mit Ver-

bindung b). Aber wir können noch das eine H des CH durch das Radical CH_3 ersetzen und gelangen alsdann zu der Verbindung

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{c)}\ CH_3{-}C{-}CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$\text{alle} = C_5H_{12}.$$

In diesem Falle haben wir also schon drei Isomere. Noch grösser wird die Zahl der isomeren „Kohlenwasserstoffe“ sein, denen die Formel C_6H_{14} zukommt und es steigt dieselbe mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ungeheuer rasch, nämlich nach den Gesetzen der Permutation.

Wenn wir nun die einzelnen Glieder der bis jetzt betrachteten, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden und Kohlenwasserstoffe genannten Verbindungen neben einander stellen:

$$CH_4;\quad C_2H_6;\quad C_3H_8;\quad C_4H_{10};\quad C_5H_{12};\quad C_6H_{14};$$

so erkennt man sofort, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden durch ein Plus von CH_2 unterscheidet. Bezeichnen wir die Anzahl der Kohlenstoffatome mit n, wo n jede ganze Zahl von 1 an bedeutet, so ist die Anzahl der Wasserstoffatome $2n+2$, also die erwähnte Reihe besitzt gemeinschaftlich die Formel C_nH_{2n+2}.

Wenn wir dagegen von der Verbindung $CH_2{=}CH_2$ (S. 9) ausgehen, also derjenigen, in welcher die beiden Kohlenstoffatome mit je zwei Affinitäten an einander haften, und in dieser ein Atom H gegen CH_3 austauschen, so erhalten wir: $CH_2{=}CH{-}CH_3$ oder C_3H_6. In dieser Verbindung können wir den Austausch eines H gegen CH_3 fortsetzen und zu den Verbindungen: $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ und $\begin{array}{l} CH_2{=}C{-}CH_3 \\ \quad\ \ | \\ \quad\ CH_3 \end{array}$ (beide $= C_4H_8$) gelangen. So könnten wir fortfahren, und abgesehen von den vielen möglichen Isomeriefällen bei den höher zusammengesetzten Gliedern die Reihe erhalten:

$$C_2H_4;\quad C_3H_6;\quad C_4H_8;\quad C_5H_{10};$$

Verbindungen also, denen die allgemeine Formel C_nH_{2n} zukommt, wobei n jede ganze Zahl von 2 an sein kann. Ein Körper CH_2 dagegen ist bis jetzt nicht erhalten worden, seine Existenz auch bei der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs nicht sehr wahrscheinlich.

Sind zwei Kohlenstoffatome mit je drei Affinitäten an einander gebunden, so resultirt der Körper $CH\equiv CH = C_2H_2$ (S. 10). Aus diesem leitet sich durch Substitution des Radicals CH_3 für ein H der Körper $CH\equiv C-CH_3 = C_3H_4$ ab u. s. f., so dass auch hier eine Reihe von Kohlenwasserstoffen aufgebaut werden kann: C_2H_2; C_3H_4; C_4H_6 etc., oder mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2}.

Der kleinste Werth von n ist wiederum 2.

Solche Reihen nun, die sich von einander ableiten lassen durch Austausch je eines H gegen ein CH_3, heissen homologe Reihen; CH_4; C_2H_6; C_3H_8; C_4H_{10} bilden eine „homologe“ Reihe; ebenso C_2H_4; C_3H_6; C_4H_8; endlich C_2H_2; C_3H_4; C_4H_6.

Alle Kohlenwasserstoffe, denen die allgemeinen Formeln C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} etc. zukommen, können in Verbindungen von der Formel C_nH_{2n+2} übergeführt werden, d. h. es kann durch Einfügung von Wasserstoff die doppelte und dreifache Bindung der Kohlenstoffe bis zur einfachen losgelöst werden. Weil also jene Kohlenwasserstoffe Wasserstoff noch aufzunehmen fähig sind, hat man sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe genannt, im Gegensatz zu denen der Reihe C_nH_{2n+2}, welche das Vermögen, Wasserstoff aufzunehmen, nicht besitzen und gesättigte Kohlenwasserstoffe heissen.

$C_2H_4 = CH_2=CH_2$ kann noch zwei Atome Wasserstoff aufnehmen und sich in die Verbindung $C_2H_6 = CH_3-CH_3$ umwandeln. Ebenso kann $C_2H_2 = CH\equiv CH$ noch vier Atome Wasserstoff aufnehmen, um in die Verbindung $C_2H_6 = CH_3-CH_3$ überzugehen.

Nach diesem kurzen Ueberblick über die Ableitung der organischen Verbindungen aus einander wollen wir zur speciellen Beschreibung derselben übergehen, und zwar zuerst alle diejenigen Körper abhandeln, welche im Molecül nur ein Kohlenstoffatom besitzen, welche sich also von dem Kohlenwasserstoff CH_4 ableiten lassen. Alsdann wollen wir die Körper, welche zwei an einander haftende Kohlenstoffatome besitzen und vom Kohlenwasserstoff CH_3-CH_3 abzuleiten sind, folgen lassen. Darauf die von C_3H_8 sich ableitenden Verbindungen u. s. f. Das Radical CH_3 hat man Methyl genannt, ebenso hat man die Verbindungsreihe, welche nur ein Kohlenstoffatom im Molecül enthält, als Methylverbindungen bezeichnet.

C_1 Reihe.

Methylverbindungen.

Methylwasserstoff, Grubengas, Methan, Sumpfgas; CH_4.

Diese einfachste Kohlenstoffverbindung kommt in Sümpfen und Steinkohlenbergwerken (schlagende Wetter) vor und ist dort durch freiwillige langsame Zersetzung organischer Stoffe bei Luftabschluss entstanden. Sie entströmt an einigen Orten dem Boden (bei Baku), ist in den Petroleumgasen enthalten, entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe und bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Leuchtgases.

Das Grubengas wird dargestellt durch Erhitzen von Natriumacetat $C_2H_3NaO_2$ (siehe später) mit überschüssigem Natriumhydrat:

$$\underset{\text{Natriumacetat.}}{C_2H_3NaO_2} + NaHO = \underset{\text{Natrium-carbonat.}}{Na_2CO_3} + CH_4.$$

Auch lässt es sich künstlich aus unorganischen Stoffen darstellen. Leitet man Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff gemeinschaftlich über glühendes metallisches Kupfer, so erhält man Grubengas:

$$\underset{\text{Schwefel-kohlenstoff.}}{CS_2} + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + \underset{\text{Kupfersulfür.}}{4Cu_2S}$$

Es ist ein farb- und geruchloses, nur bei sehr niederen Temperaturen durch sehr starken Druck condensirbares Gas, dessen Gasvolumgewicht = 8 ist (d. h. 8mal so schwer als Wasserstoff), Moleculargewicht = 16. Es ist leicht entzündlich, verbrennt mit kaum leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser und bildet mit Luft (oder Sauerstoff) gemischt ein heftig explodirendes Gemenge:

$$CH_4 + 4O = CO_2 + 2H_2O.$$

(In den Kohlenbergwerken, wo es mit Luft gemischt ist, ist es, durch die Lampe der Grubenarbeiter entzündet, die Ursache der „schlagende Wetter“ genannten Explosionen.)

Wird eine Mischung von Grubengas und Chlor zu gleichen Volumen dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, so erhält man das erste Chlorsubstitutionsproduct desselben:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

Halogen-Substitutionsproducte.

I. Es ist ein H des Grubengases durch ein Halogen ersetzt.

Methylchlorid, Chlormethyl, CH_3Cl. Kommt in der Natur nicht vor. Es wird durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Methylalkohol dargestellt.

$$\underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_4O} + HCl = \underset{\text{Methylchlorid.}}{CH_3Cl} + H_2O.$$

Man leitet in mit Zinkchlorid versetzten und erhitzten Methylalkohol Salzsäuregas und fängt das entweichende Gas über Wasser auf.

Farbloses, angenehm riechendes und süsslich schmeckendes Gas, das sich in einer starken Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet und bei -21^0 siedet. Volumgew. = 25.25; Moleculargew. = 50.5.

Methylbromid, Brommethyl, CH_3Br. Es wird aus Methylalkohol und gasförmiger Bromwasserstoffsäure oder nascirender Bromwasserstoffsäure dargestellt:

$$CH_4O + HBr = CH_3Br + H_2O.$$

Man lässt Brom bei guter Abkühlung tropfenweise zu Methylalkohol, unter welchem sich amorpher Phosphor befindet, hinzufliessen.*)

*) Die Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod, PCl_3, PBr_3, PJ_3 zersetzen sich bekanntlich durch Wasser in phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure (vergl. Anorgan. Chem. S. 133 und 134):

$$PCl_3 + 3H_2O = PH_3O_3 + 3HCl,$$
$$PBr_3 + 3H_2O = PH_3O_3 + 3HBr,$$
$$PJ_3 + 3H_2O = PH_3O_3 + 3HJ.$$

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 5° C. siedet. Volumgew. des Gases = 47.5, Moleculargew. = 95.

Methyljodid, Jodmethyl, CH_3J. Wird dargestellt aus Methylalkohol und gasförmiger oder auch nascirender Jodwasserstoffsäure:

$$CH_4O + HJ = CH_3J + H_2O.$$

Zu Methylalkohol, in welchem Jod gelöst ist, wird Phosphor in kleinen Stückchen gegeben und das gebildete Jodmethyl abdestillirt.

Farblose, angenehm riechende, bei 44° siedende Flüssigkeit, die sich am Licht durch theilweise Zersetzung gelb bis roth färbt. Gasvolumgew. 71, Moleculargew. 142.

II. Es sind zwei H des Grubengases durch Halogene vertreten.

Methylenchlorid; CH_2Cl_2. Entsteht gleichfalls durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas oder auch von Chlor auf Methylchlorid. Es siedet bei 40°.

Methylenbromid; CH_2Br_2, (Sdp. 80—82°), und

Methylenjodid, CH_2J_2 (Sdp. ca. 182°).

Das Methylenchlorid wird durch Einleiten von Chlor zu unter Wasser befindlichem Methylenjodid, in gleicher Weise das Methylenbromid durch Zusatz von Brom zu Methylenjodid, dieses selbst aber aus dem gleich zu erwähnenden Jodoform durch Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor dargestellt:

$$CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + J_2.$$

Die Jodwasserstoffsäure wirkt demnach rückwärts substituirend, d. h. wieder Wasserstoff einführend ein. Der zu gleicher Zeit zugesetzte Phosphor hat den Zweck, mit dem frei gewordenen Jod zu Jodphosphor sich zu verbinden, welcher seinerseits durch das Wasser zersetzt, neue Jodwasserstoffsäure zur Wirkung kommen lässt (s. Anhang).

In ganz analoger Weise wirken die Alkohole, nur dass der organische Rest an das Chlor, Brom, Jod sich anlagert:

$$PCl_3 + 3[CH_3(OH)] = PH_3O_3 + 3CH_3Cl,$$
$$PBr_3 + 3[CH_3(OH)] = PH_3O_3 + 3CH_3Br,$$
$$PJ_3 + 3[CH_3(OH)] = PH_3O_3 + 3CH_3J.$$

Wir werden später diese Reaction ausführlicher zu besprechen Gelegenheit haben.

III. Es sind drei H des Grubengases durch Halogene vertreten.

Chloroform, *Chloroformium;* $CHCl_3$. Ist gleichfalls ein Product der Einwirkung von Chlor auf Grubengas:

$$CH_4 + 3\,Cl_2 = CHCl_3 + 3\,HCl.$$

Es wird durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Weingeist dargestellt.

1 Th. Chlorkalk, 4 Th. Wasser und $^1/_3$ Th. Weingeist von 0.85 spec. Gew. werden rasch bis zum Eintreten der Reaction erwärmt, und dann wird das Feuer entfernt. Das Chloroform destillirt mit Wasser gemischt über, wird von diesem getrennt, getrocknet und destillirt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen. Durch die Einwirkung von Chlor auf Weingeist wird Chloral erzeugt und dieses durch den Kalk in Chloroform zersetzt:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + 4\,Cl_2 = \underset{\text{Chloral}}{C_2HCl_3O} + 5\,HCl,$$

$$2\,\underset{\text{Chloral}}{C_2HCl_3O} + CaH_2O_2 = 2\,\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + \underset{\text{ameisensaures Calcium.}}{(CHO_2)_2Ca}.$$

Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süsslichem Geschmack. Das spec. Gewicht desselben bei 0^0 ist 1.525, bei 17^0 C. = 1.491. Es siedet bei 62^0. Das Chloroform brennt schwierig mit grüngesäumter Flamme, ist sehr wenig in Wasser löslich, theilt demselben jedoch seinen Geruch und Geschmack mit; ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Wenn es rein ist, so sinkt es in Wasser unter ohne eine Trübung zu erzeugen, ist es dagegen alkoholhaltig, so bleibt das überstehende Wasser lange trübe. Namentlich in feuchtem Zustande erleidet es beim Aufbewahren durch langsame Einwirkung des Luftsauerstoffs allmählich unter Entstehung von Salzsäure und Chlorkohlenoxyd $COCl_2$ theilweise Zersetzung:

$$CHCl_3 + O = HCl + COCl_2.$$

Durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge wird es zu ameisensaurem Kalium und Chlorkalium zersetzt:

$$CHCl_3 + 4\,KHO = \underset{\text{ameisens. Kalium.}}{CHO_2K} + 3\,KCl + 2\,H_2O;$$

durch Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumhydrat wird es in Cyankalium und Chlorkalium verwandelt:

$$CHCl_3 + NH_3 + 4\,KHO = \underset{\text{Cyankalium.}}{CNK} + 3\,KCl + 4\,H_2O.$$

Es wird sowohl in der Medicin wie in den Gewerben vielfach angewendet. In der Medicin dient es zur Hervorbringung von Gefühllosigkeit, als Anästheticum. Zu diesem Behufe muss es vollkommen rein und trocken sein. Es muss klar und durchsichtig, nicht trübe sein (Feuchtigkeit), es muss das oben erwähnte spec. Gewicht und den Siedepunkt besitzen (Verunreinigung mit Alkohol und anderen fremden Chloriden), es darf Lakmuspapier nicht röthen und Silbernitratlösung nicht trüben (freie Chlorwasserstoffsäure), es darf mit alkoholischer Kalilösung keine Fällung von Chlorkalium geben (fremde Chloride). Zu seiner Darstellung für medicinische Zwecke darf nur reiner, fuselfreier Alkohol angewendet werden.

In den Gewerben findet das Chloroform Anwendung zur Auflösung von Brom, Jod, Alkaloiden, Phosphor, Gutta-Percha, Harzen etc.

Bromoform, $CHBr_3$. Zu einer Auflösung vom 1 Theil Kaliumhydrat in 1 Th. Aethylalkohol setzt man Brom, bis eine bleibende Gelbfärbung eintritt. Die unten liegende Oelschicht ist Bromoform.

Farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 152° siedet und das spec. Gew. 2.9 bei 12° besitzt.

Jodoform, *Jodoformium*, CHJ_3. Man löst 2 Th. Natriumcarbonat in 10 Th. Wasser, setzt 1 Th. Alkohol hinzu, erwärmt auf 60—80° und trägt nach und nach 1 Th. Jod ein.

Das Jodoform krystallisirt in gelben Blättchen oder Tafeln, die einen dem Safran ähnlichen Geruch besitzen und bei 119° schmelzen. In trockenem Zustande lässt es sich nur unter theilweiser Zersetzung sublimiren, dagegen ist es mit Wasserdämpfen leicht destillirbar. In Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht löslich.

IV. Es sind die vier H des Grubengases durch Halogene ersetzt.

Kohlenstofftetrachlorid, Chlorkohlenstoff, CCl_4.

Der Chlorkohlenstoff ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Grubengas, auf Methylchlorid und auf Chloroform. Aus dem letzteren wird er gewöhnlich dargestellt.

Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 78° siedet. Durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge wird er zu Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid zersetzt:

$$CCl_4 + 6\,KHO = K_2CO_3 + 4\,KCl + 3\,H_2O.$$

Bromkohlenstoff, CBr_4, bildet glänzende, bei 92.5° schmelzende Tafeln.

Jodkohlenstoff, CJ_4, bildet dunkelrothe, leicht zersetzliche Octaëder.

Alle bis jetzt erwähnten Chloride etc. erleiden unter dem Einfluss nascirenden Wasserstoffs eine Rücksubstitution durch Wasserstoff und erzeugen wieder Grubengas. Natriumamalgam (eine Verbindung von Natrium und Quecksilber) zersetzt langsam das Wasser und bewirkt eine anhaltende Entwickelung von Wasserstoff. Wird nun eines der erwähnten Chloride etc. mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, so erhält man stets als Endproduct Grubengas:

$$CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + 2\,H_2 = CH_4 + 2\,HCl$$
$$CHCl_3 + 3\,H_2 = CH_4 + 3\,HCl$$
$$CCl_4 + 4\,H_2 = CH_4 + 4\,HCl.$$

Allgemeine Reactionen der Chloride, Bromide, Jodide der Kohlenwasserstoffe. Die Chloride, Bromide und Jodide dienen wegen ihrer Reactionsfähigkeit, d. h. wegen ihres Vermögens, unter dem Einfluss chemischer Agentien das Halogen gegen andere einwerthige Atome oder Radicale leicht auszutauschen, gewöhnlich als Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Verbindungen.

1) Durch Digestion mit Kaliumhydrat oder Natriumhydrat wird in ihnen das Halogen durch OH, Hydroxyl, ersetzt:

$$CH_3J + KHO = \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_3(OH)} + KJ.$$

In den höheren Kohlenstoffreihen wirkt meist das Kaliumhydrat in der Weise ein, dass aus dem Chlorid, Bromid und Jodid HCl, HBr oder HJ abgespalten und dadurch ein Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n} (oder ein Derivat desselben) erzeugt wird. Namentlich findet die Zersetzung nach dieser Richtung hin statt, wenn zwei oder mehr Wasserstoffatome durch das Halogen ersetzt sind:

1) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2J + KHO = KJ + H_2O + CH_3{-}CH{=}CH_2$

oder $CH_3{-}CH_2{-}CH_2J = HJ + CH_3{-}CH{=}CH_2$

2) $CH_2Br{-}CH_2Br + KHO = KBr + H_2O + CHBr{=}CH_2$

$CH_2Br{-}CH_2Br + 2KHO = 2KBr + 2H_2O + CH{\equiv}CH.$

Diesen chemischen Vorgang können wir uns in der Weise stattfindend vorstellen, dass in der ersten Phase das Halogen durch Hydroxyl ersetzt würde:

$$CH_2Br{-}CH_2Br + KHO = CH_2Br{-}CH_2(HO) + KBr,$$

dass jedoch sofort dieses Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms zu Wasser sich vereinigt und die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome veranlasst:

$$CH_2Br^-CH_2(OH) = CHBr{=}CH_2 + H_2O.$$

2) Durch Kaliumsulfhydrat wird dem Halogen SH, Sulfuryl, substiuirt:

$$CH_3J + KHS = \underset{\text{Methylmercaptan.}}{CH_3(SH)} + KJ$$

3) Ammoniak bewirkt den Austausch des Halogens durch das Radical NH_2, Amid:

$$CH_3J + NH_3 = \underset{\text{Methylamin.}}{CH_3(NH_2)} + HJ$$

4) Durch metallisches Zink entsteht die Zinkverbindung des Kohlenwasserstoffrestes:

$$2\,CH_3J + 2\,Zn = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!\rangle Zn + ZnJ_2.$$

5) Durch Natriumalkoholate (siehe später) entstehen die Aether:

$$CH_3J + \underset{\text{Natriummethylat.}}{CH_3ONa} = \underset{\text{Methyläther.}}{CH_3{}^-O^-CH_3} + NaJ$$

6) Durch Natrium- oder Silbersalze der organischen Säuren entstehen die sog. zusammengesetzten Aether:

$$CH_3J + \underset{\substack{\text{ameisensaures}\\\text{Natrium.}}}{CHO_2Na} = \underset{\substack{\text{Ameisensäure-}\\\text{methyläther.}}}{CH_3CHO_2} + NaJ$$

7) Durch Cyankalium (siehe später) werden die Cyanide erzeugt:

$$CH_3J + KCN = CH_3CN + KJ.$$

8) Durch Sulfocyankalium (siehe später) werden die Sulfocyanide erzeugt:

$$CH_3J + KCNS = CH_3CNS + KJ$$

Es giebt noch eine grosse Anzahl von Reactionen, deren die Chloride etc. fähig sind, die alle hier zu erwähnen uns zu weit führen würde.

Fast stets finden diese Reactionen in der Weise statt, dass bei Behandlung der Chloride etc. mit den Kalium- oder Silberverbindungen irgend welcher Radicale das Halogen sich mit dem Metall zum Salz verbindet, und die beiden Molecülreste zu einem neuen Molecül sich vereinigen, also $XCl + YAg = AgCl + XY$.

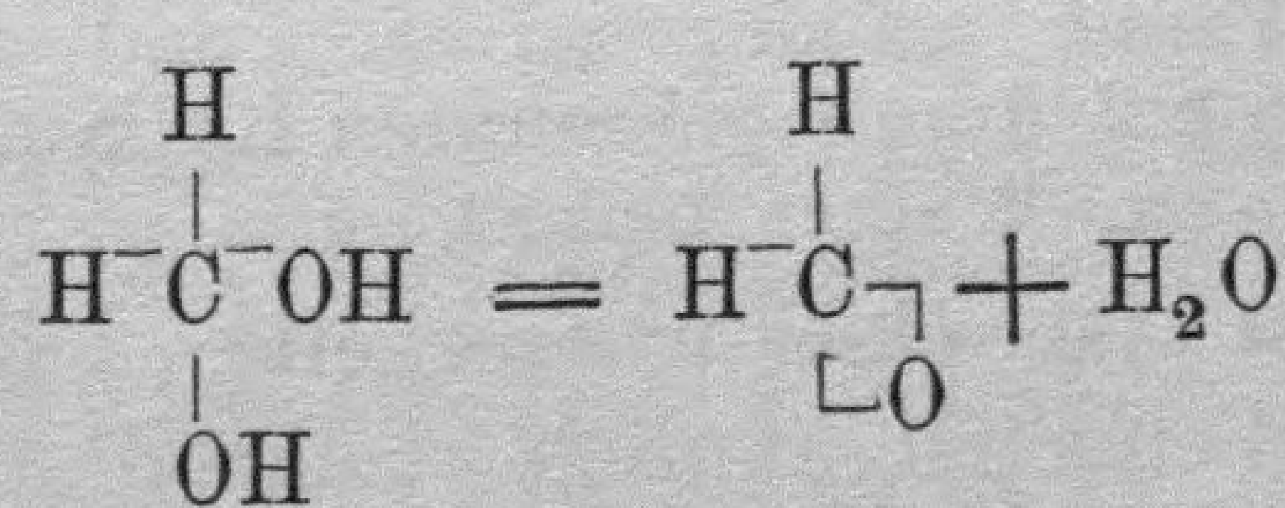
Bemerkt zu werden verdient noch, dass die Jodide am reactivsten sich erweisen, weniger die Bromide und noch weniger die Chloride, doch auch die beiden letzteren noch in sehr hohem Grade.

Hydroxyl-Substitutionsproducte.

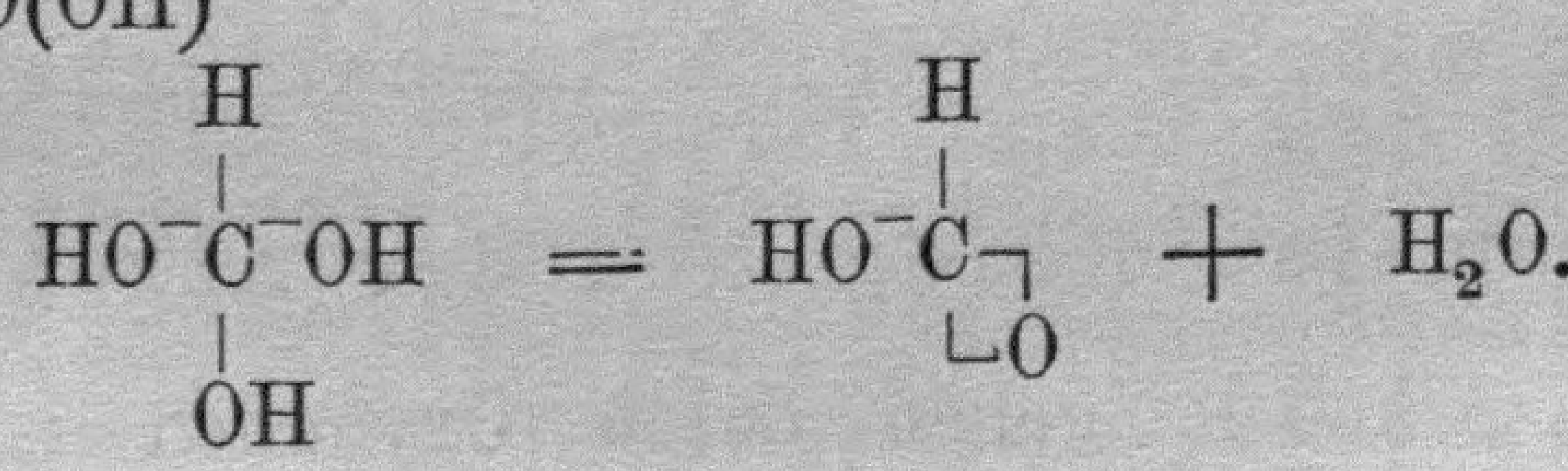
Die Hydroxyl-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind die wichtigsten Verbindungen der organischen Chemie, weil sie sowohl im Lebensprocess als auch in den Gewerben von hoher Bedeutung sind und dem Chemiker fast stets das Material liefern, aus welchem die anderen Derivate entweder direct oder auf Umwegen dargestellt werden.

Wenn in einem Kohlenwasserstoff ein H durch ein Hydroxyl (OH) vertreten wird, so entsteht ein *Alkohol*, z. B. $CH_3(OH)$. Werden 2H durch 2OH ersetzt, so tritt, sobald die Austauschung beider H-Atome an demselben Kohlenstoffatom stattfindet, ein Molecül H_2O aus, und das übrig bleibende O lagert sich mit beiden Affinitäten in die entstandene Lücke, z. B.

$$CH_2(OH)_2 = CH_2O + H_2O.$$



Solche Körper sind entweder *Aldehyde* oder *Ketone* (den Unterschied beider Klassen werden wir später kennen lernen). Wird ein drittes Wasserstoffatom durch OH verdrängt, so tritt gleichfalls ein Molecül Wasser aus, und es entsteht eine Verbindung, welche statt der drei OH die Gruppe O (OH) besitzt, z. B. CHO(OH)



Diese Verbindungen sind *Säuren*. Ein viertes H kann nur in der Methylreihe durch OH ersetzt werden, in allen anderen Reihen ist es durch kohlenstoffhaltige Radicale vertreten. In

der Methylreihe selbst treten in diesem Falle zwei Molecüle Wasser aus:

$$C(OH)_4 = CO_2 + 2H_2O.$$

Methylalkohol, Holzgeist, $CH_3(OH) = CH_4O$.

Der Methylalkohol kommt neben Essigsäure in den Destillationsproducten des Holzes vor. Ferner ist er in dem Oel der *Gaultheria procumbens*, dem Gaultheria- oder Wintergreenöl, in Verbindung mit Salicylsäure enthalten.

Seine Darstellung geschieht aus dem wässerigen Destillationsproduct des Holzes, dem sog. rohen Holzessig.

Man destillirt dieses vom Theer getrennte Product bis zu etwa 10 Proc. über gebranntem Kalk, wiederholt diese Operation mehrere Male, reinigt den so gewonnenen rohen Holzgeist dadurch, dass man geglühtes poröses Calciumchlorid hinzufügt, mit welchem er eine Verbindung eingeht, giesst von der entstandenen Krystallmasse alle öligen Producte ab, wäscht den Krystallkuchen mit Aether und zersetzt endlich die Verbindung durch Destillation mit Wasser. Der so gewonnene Methylalkohol ist nach seiner Entwässerung durch gebrannten Kalk noch nicht chemisch rein, kann aber für die meisten Zwecke schon verwendet werden.

Um ihn vollends zu reinigen, wird er in den krystallisirenden Oxalsäureäther übergeführt, dieser mehrmals umkrystallisirt, durch Destillation mit Wasser wieder zersetzt und der so erhaltene wässerige Methylalkohol durch gebrannten Kalk und durch wasserfreies Kupfersulfat vom Wasser befreit.

Der Holzgeist ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, dem Weingeist ähnlich riechend und schmeckend. Er siedet bei 65°, hat das spec. Gew. 0.798 bei 0°. Sein Gasvolumgewicht ist 16, sein Moleculargewicht 32. Er löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure etc., löst seinerseits ätherische Oele und alle Salze, welche in gewöhnlichem Alkohol löslich sind. Er brennt, angezündet, wie Weingeist.

Er wird in der Anilinfarbenfabrikation vielfach angewendet.

Allgemeine Reactionen der Alkohole.

1) Die Alkohole gehen durch Oxydation in die entsprechenden Aldehyde und Säuren über. Die Oxydation vollzieht sich in der Weise, dass nacheinander ein zweites und dann ein drittes Wasserstoffatom an demselben Kohlenstoff,

an welchem das Hydroxyl sich befindet, gegen ein Hydroxyl sich austauscht und aus der so gebildeten Verbindung ein Molecül Wasser austritt:

$$CH_3OH + O = CH_2(OH)_2$$

$$CH_2(OH)_2 = \underset{\text{Aldehyd.}}{CH_2O} + H_2O,$$

ferner

$$CH_3(OH) + O_2 = CH(OH)_3$$

$$CH(OH)_3 = \underset{\text{Säure}}{CHO(OH)} + H_2O \text{ oder}$$

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_2O} + O = \underset{\text{Säure.}}{CHO(OH)}$$

2) Alle Alkohole geben mit Phosphorchlorid, Phosphorbromid und Phosphorjodid die einfach chlorirten, bromirten, jodirten Kohlenwasserstoffe und phosphorige Säure. Sie wirken bei dieser Reaction in ähnlicher Weise wie das Wasser, und in der That können sie als Wasser betrachtet werden, in welchem ein H durch einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist; der Methylalkohol als methylirtes Wasser:

$$\underset{\text{Wasser}}{HOH} \quad ; \quad \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_3OH}$$

$$3\,H(OH) + PCl_3 = 3\,HCl + P(OH)_3$$

$$3\,CH_3(OH) + PCl_3 = 3\,CH_3Cl + P(OH)_3.$$

3) Alle Alkohole lösen Kalium oder Natrium unter Wasserstoffentwickelung auf und bilden dann feste Verbindungen, welche an Stelle des Hydroxylwasserstoffs ein Atom K oder Na enthalten und sehr reactiv sind, d. h. das Metall, K oder Na, leicht gegen andere einwerthige Elemente oder Radicale austauschen. Auch in diesem Falle wirken die Alkohole in derselben Weise wie Wasser:

$$HOH + Na = \underset{\text{Natriumhydrat}}{HONa} + H$$

$$CH_3OH + Na = \underset{\text{Natriummethylat.}}{CH_3ONa} + H$$

4) Die Alkohole bilden mit Säuren unter Austritt von Wasser Verbindungen, welche zusammengesetzte Aether oder Ester genannt werden. Bei Säuren, welche mehrere durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome besitzen, also mehrbasisch sind, heissen diejenigen Verbindungen, in welchen ein oder mehrere solcher vertretbaren Wasserstoffatome noch vorhanden sind, Aethersäuren oder Estersäuren:

$$CH_3(OH) + HONO_2 = CH_3ONO_2 + H_2O$$

Salpetersäure — Salpetersäure-Methyläther.

$$CH_3(OH) + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!>\!SO_2 = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix}\!>\!SO_2 + H_2O$$

Schwefelsäure. — Methylschwefelsäure.

$$\begin{matrix} CH_3(OH) \\ CH_3(OH) \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!>\!SO_2 = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!>\!SO_2 + 2H_2O$$

Schwefelsäure-Methyläther

$$CH_3(OH) + \begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!PO = \begin{matrix} CH_3O \\ HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!PO + H_2O$$

Phosphorsäure — Methylphosphorsäure

$$\begin{matrix} CH_3(OH) \\ CH_3(OH) \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!PO = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!PO + 2H_2O$$

Dimethylphosphorsäure

$$\begin{matrix} CH_3(OH) \\ CH_3(OH) \\ CH_3(OH) \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!PO = \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\!PO + 3H_2O$$

Phosphorsäure-Methyläther.

Mit gasförmiger Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure liefern sie daher die Chloride, Bromide oder Jodide:

$$CH_3(OH) + HCl + CH_3Cl + H_2O.$$

5) Die Alkohole gehen durch Erwärmen mit Schwefelsäure in ihre entsprechenden Oxyde, in die Aether über;

$$2CH_3(OH) = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!O + H_2O.$$

Mit dem Namen Aether hat man diejenigen Verbindungen belegt, in welchen zwei Kohlenwasserstoffreste durch ein Sauerstoffatom verbunden sind,

Fast alle Reactionen, durch welche die Alkohole sich verändern lassen, werden leicht verständlich, wenn wir annehmen, dass diese sich wie die Basen der anorganischen Stoffe, d. h. wie die Metallhydrate, verhalten. dass demnach CH_3HO, Methylhydrat, dem KHO, Kaliumhydrat ähnlich sei.

1) Die Alkohole vereinigen sich mit Säuren unter Wasseraustritt zu den sog. zusammengesetzten Aethern oder Estern. Diese Ester würden nach unserer Annahme den Salzen entsprechen; z. B.

a) $CH_3HO + HONO_2 = \underset{\text{Methylnitrat}}{CH_3ONO_2} + H_2O,$

$KHO + HONO_2 = \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KONO_2} + H_2O;$

b) $CH_3HO + HCl = CH_3Cl + H_2O$

$KHO + HCl = KCl + H_2O$

c) $CH_3HO + {HO \atop HO}{>}SO_2 = {CH_3O \atop HO}{>}SO_2 + H_2O$

primäres Methylsulfat.

d) $2CH_3HO + {HO \atop HO}{>}SO_2 = {CH_3O \atop CH_3O}{>}SO_2 + 2H_2O$

secundäres Methylsulfat.

Bei den mehrbasischen Säuren bilden demnach auch die Alkohole mehrere Reihen von Salzen; nur wenn alle vertretbaren Wasserstoffatome der Säuren durch die Alkoholreste (in unserem Falle Methyl) ersetzt sind, sind die Salze neutral, in allen anderen Fällen sind die Salze sauer, d. h. es befindet sich in ihnen noch Wasserstoff, welcher durch jedes beliebige Metall ersetzt werden kann. So ist die in Gleichung c) entstandene Verbindung, das primäre Methylsulfat, noch eine einbasische Säure, denn sie besitzt noch ein vertretbares H, das ebensowohl durch K, Na etc., wie durch Methyl oder irgend einen anderen Alkoholrest ausgetauscht werden kann.

In den zusammengesetzten Aethern ist gerade so wie bei den Sauerstoffsalzen der Alkoholrest nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem säurebildenden Element verbunden.

2) Die Alkohole können in ihre Aether übergeführt werden, d. h. in ihre Oxyde, gerade so wie die Metallhydrate in die Metalloxyde:

$CH_3OH + CH_3OH = \underset{\text{Methyloxyd}}{CH_3{-}O{-}CH_3} + H_2O$

$AgOH + AgOH = \underset{\text{Silberoxyd.}}{AgOAg} + H_2O$

Allein es ist durchaus nicht nöthig, dass in diesen Oxyden beide Affinitäten des Sauerstoffs durch dieselbe Atomgruppe neutralisirt werden, vielmehr kann die zweite Affinität sowohl durch ein Metallatom als auch durch einen anderen Alkoholrest ausgetauscht sein:

$CH_3{-}OH + Na = \underset{\text{Methylnatrium-oxyd}}{CH_3{-}O{-}Na} + H$ analog

$KOH + Na = \underset{\text{Kaliumnatrium-oxyd}}{K{-}O{-}Na} + H$

$$CH_3{}^-OH + C_2H_5OH = CH_3{}^-O^-C_2H_5 + H_2O$$

Methyläthyloxyd.

Aus allen diesen Gleichungen ersehen wir, dass der Methylalkohol sich wie eine einwerthige Basis verhält. Wir werden später Alkohole kennen lernen, die den zwei- und mehrwerthigen Basen entsprechen und diesen analog sich verhalten.

Der Methylalkohol löst Natrium unter bedeutender Wärmeerzeugung und unter Wasserstoffentwickelung auf, das Natrium ersetzt das H des Hydroxyls:

$$CH_3OH + Na = CH_3ONa + H.$$

Der resultirende Körper, CH_3ONa, Natriummethylat, ist fest und wird durch Wasser in Natriumhydrat und Methylalkohol zersetzt;

$$CH_3ONa + H_2O = CH_3OH + NaHO.$$

Mit den Chloriden der Alkohole setzt es sich um in die Aether und in Natriumchlorid:

$$CH_3Cl + CH_3ONa = CH_3{}^-O^-CH_3 + NaCl.$$

Der Methylalkohol erwärmt sich mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark, und es entsteht das primäre Methylsulfat oder die Methylschwefelsäure, CH_3HSO_4, welche mit Metallen Salze bildet, weil in ihr ein durch Metalle vertretbares H existirt. Unterwirft man das Gemisch der Destillation, so erhält man das neutrale Methylsulfat oder den Schwefelsäuremethyläther $(CH_3)_2SO_4$. Ist dagegen die Schwefelsäure nicht in grossem Ueberschuss vorhanden (wenn 1 Theil CH_4O auf 4 H_2SO_4 genommen worden ist), so entsteht beim Destilliren der Masse das Methyloxyd oder der Methyläther $(CH_3)_2O$ oder $CH_3.O.CH_3$, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm ätherartig riechendes Gas, das bei -23^0 flüssig wird, leicht entzündlich ist und in Wasser sich leicht löst.

Wie der Methyläther können alle Aether der Alkohole dargestellt werden entweder, indem man den Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wodurch zwei Molecülen Alkohol ein Molecül Wasser entzogen wird, also eine Anhydridbildung stattfindet:

$$2(CH_3OH) = CH_3{}^-O^-CH_3 + H_2O,$$

oder indem man das Chlorid, Bromid oder Jodid des Kohlen

wasserstoffs mit der Natriumverbindung des Alkohols behandelt:

$$CH_3Cl + CH_3ONa = CH_3{-}O{-}CH_3 + NaCl.$$

Nach dieser letzteren Methode können Aether mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten erzeugt werden, sogen. gemischte Aether.

Oxydation des Methylalkohols.

Werden die Dämpfe des Methylalkohols über eine glühende Platinspirale bei Luftzutritt geleitet, oder wird in dem Methylenjodid CH_2J_2 (nach Ueberführung desselben durch Silberacetat in Methylenacetat:

$$CH_2J_2 + \underset{\text{Silberacetat}}{2C_2H_3O_2Ag} = \underset{\text{Methylenacetat}}{CH_2(C_2H_3O_2)_2} + 2AgJ$$

und Zersetzung dieses durch Kaliumhydrat:

$$CH_2(C_2H_3O_2)_2 + 2KHO = CH_2O + 2KC_2H_3O_2 + H_2O)$$

die beiden J durch ein O ersetzt, so erhält man den

Methylaldehyd oder Formaldehyd CH_2O. Dieser Aldehyd ist eigentlich bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, bietet aber die eigenthümliche Erscheinung dar, dass sich mehrere Molecüle an einander lagern und so ein complicirtes Molecül bilden, einen Körper, welcher bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, bei 152^0 schmilzt, bei noch höherer Temperatur sich in Dampf verwandelt und Methylmetaldehyd heisst. Wird jedoch dieser Körper in den Gaszustand übergeführt, so zerfällt er wieder in den einfachen Aldehyd CH_2O. Solche Verschmelzung mehrerer Molecüle zu einem einzigen nennen wir Polymerisation. Wir werden dieser Erscheinung häufiger begegnen.

Der Aldehyd CH_2O ist, wie oben bemerkt worden ist, durch Austritt von Wasser, durch Anhydrisirung, aus dem Methylenhydrat $CH_2(OH)_2$ entstanden, weil zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom nicht bestehen bleiben. Wenn jedoch statt des Hydroxyls die Gruppe $O{-}CH_3$, Oxymethyl, eingeführt wird, so sind auch diejenigen Verbindungen, welche zweimal, selbst dreimal diese Gruppe an einem Kohlenstoffatom enthalten, beständig.

So liefert Methylenjodid mit Kaliumhydrat (auf indirectem Wege) Methylaldehyd:

$$1)\ CH_2J_2 + 2KHO = CH_2(OH)_2 + 2KJ;$$
$$2)\ CH_2(OH)_2 = CH_2O + H_2O,$$

dagegen liefert dasselbe Methylenjodid mit Kalium- oder Natriummethylat das Methylenmethylat, Methylal genannt:

$$CH_2J_2 + 2KOCH_3 = CH_2(OCH_3)_2 + 2KJ.$$

Das Methylal, welches auch durch vorsichtige Oxydation des Methylalkohols mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten werden kann, ist eine angenehm riechende, bei 42° siedende, in 3 Th. Wasser lösliche Flüssigkeit.

Geschieht die Oxydation durch stärker wirkende Mittel, z. B. durch Platinschwarz, durch Braunstein und Schwefelsäure, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so erhält man sogleich das trihydroxylirte Substitutionsproduct:

$$CH_3(OH) + O_2 = CH(OH)_3 = \underset{\text{Ameisensäure.}}{CHO(OH)} + H_2O$$

Ameisensäure $CHO(OH)$ oder CH_2O_2 (*Acidum formicicum*). Die Ameisensäure kommt in der Natur vor: in den Ameisen, in manchen Fichtennadeln, in den Brennnesseln etc., und ist ein Product der Zersetzung von Zucker, Stärkemehl, Gummi etc. Im thierischen Organismus ist sie im Schweiss, im Blute und im Harn in sehr geringer Menge enthalten. Sie entsteht durch Oxydation des Methylalkohols, durch Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Jodoform mittelst Kaliumhydrats als Kaliumsalz, ferner aus Cyanwasserstoffsäure durch Einwirkung starker Säuren und kann endlich synthetisch aus Kohlenoxyd und Kaliumhydrat dargestellt werden.

Gewöhnlich wird sie durch Zersetzung der Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin gewonnen. Die Oxalsäure zerfällt nämlich hierbei in Kohlensäure und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} = CO_2 + CH_2O_2$$

Man erwärmt gleiche Theile bei 100° getrockneter Oxalsäure und Glycerin auf 110°, bis die Gasentwickelung (Kohlensäure) aufgehört hat, setzt Wasser zur öligen Masse und destillirt. Man erhält auf diesem Wege eine verdünnte Säure. Die concentrirte Säure erhält man durch Zusatz einer neuen Menge entwässerter Oxalsäure (statt des Wassers) zu der öligen Masse und Erhitzen der Mischung, wobei unter abermaliger Kohlensäureentwickelung die concentrirte Ameisensäure überdestillirt.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, die auf der Haut Blasen erzeugt. Sie erstarrt bei 1° zu glänzenden Krystallen, schmilzt dann bei 8.6°, siedet bei 99°, ist in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich und ist als Dampf brennbar.

Durch das Bestreben sich höher, d. h. zu Kohlensäure zu oxydiren, entzieht sie leicht reducirbaren Stoffen den Sauerstoff, wirkt also reducirend:

$$CH_2O_2 + O = CO_2 + H_2O.$$

So reducirt sie z. B. Silber- und Quecksilbersalzlösungen. Man weist sie auch dadurch nach, dass man ihre Lösung mit Quecksilberchloridlösung erhitzt, es scheidet sich dabei Quecksilberchlorür (Calomel) aus. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Mit Wasser bildet sie ein bei ca. 106^0 unter Zersetzung siedendes Hydrat $CH_2O_2 + H_2O$, d. h. wahrscheinlich $CH(OH)_3$, Orthoameisensäure.

Der Ameisenspiritus, *Spiritus formicarum*, ist eine Auflösung von 4 Theilen Ameisensäure in 96 Theilen verdünnten Spiritus.

Allgemeines über die organischen Säuren.

Die Ameisensäure kann als Prototypus aller organischen Säuren betrachtet werden. Wenn wir nämlich die Constitution der Ameisensäure uns noch einmal vergegenwärtigen, so finden wir, dass die vier Affinitäten des Kohlenstoffs in folgender Weise gesättigt sind:

eine Affinität durch ein H,
zwei Affinitäten durch ein O und
eine Affinität durch die Gruppe OH.

```
        H
        |
  H—O—C=O.
```

Das am Kohlenstoff haftende Atom H kann nun durch jedes beliebige einwerthige organische Radical vertreten werden, dieses Radical kann in sich noch so sehr complicirt gegliedert sein, wenn es nur der Anforderung genügt, eine freie Affinität noch zu besitzen. Oder: die in der Ameisensäure mit einem Atom H verbundene Gruppe COOH kann als einwerthiges Radical ein anderes einwerthiges Element in einer organischen Verbindung vertreten und erzeugt dann eine Säure. Die Gruppe COOH ist Carboxyl, und die durch den Eintritt dieser Gruppe entstehenden Säuren sind Car-

bonsäuren genannt worden. Der Wasserstoff der Carboxylgruppe fungirt wie der Wasserstoff anorganischer Säuren, er ist leicht durch Metalle vertretbar. Da nun die Carboxylgruppe nur ein Atom solchen Wasserstoffs besitzt, so ist sie einbasisch. Alle organischen Körper also, welche eine Carboxylgruppe besitzen, sind einbasische Säuren.

Sind in irgend einem organischen Körper zwei Carboxylgruppen vorhanden, so ist derselbe zweibasisch u. s. f. Die Anzahl der Carboxylgruppen bestimmt die Grösse der Basicität. Zwei einfache Beispiele mögen zur Erläuterung dienen: Ist der am Kohlenstoff haftende Wasserstoff der Ameisensäure durch das Radical CH_3, Methyl, vertreten, so entsteht der Körper $CH_3{-}COOH$ (oder $C_2H_4O_2$) Essigsäure. Die Essigsäure ist einbasisch, denn sie besitzt die Carboxylgruppe nur einmal. Ist dagegen der am Kohlenstoff haftende Wasserstoff der Ameisensäure gleichfalls durch die Carboxylgruppe vertreten, so entsteht der Körper

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} \text{ (oder } C_2H_2O_4\text{) Oxalsäure.}$$

Die Oxalsäure ist zweibasisch, denn sie besitzt die Carboxylgruppe zweimal.

Vergleichen wir die empirische Zusammensetzung der Ameisensäure CH_2O_2 mit der des Methylalkohols CH_4O, so finden wir, dass die Ameisensäure zwei H weniger und ein O mehr besitzt als der Methylalkohol. Alle Säuren besitzen zwei Atome Wasserstoff weniger und ein Atom Sauerstoff mehr als die Alkohole, von welchen sie sich herleiten.

In den Säuren finden alle oben erwähnten Substitutionsgesetze Anwendung.

1) Der Wasserstoff des Carboxyls kann durch Metalle ausgetauscht werden, es entstehen so die Salze z. B. HCOONa.

2) Der Wasserstoff des Carboxyls kann durch Alkoholreste ausgetauscht werden, es entstehen so die zusammengesetzten Aether:

$HCOOCH_3$ Ameisensäureäther.

3) Der Wasserstoff des Carboxyls kann auch durch den Säurerest selbst vertreten werden, wenn unter Säurerest die

Säure minus OH verstanden wird, z. B. der Ameisensäurerest (Formyl) HCO:

$$HCO(OH) + HCO(OH) = HCO \,.\, O \,.\, HCO + H_2O.$$

Die so entstehenden Körper heissen Anhydride, die in analoger Weise constituirt sind, wie die anorganischen Säureanhydride:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{NO_2(OH)} + NO_2(OH) = \underset{\text{Salpetersäureanhydrid.}}{NO_2{-}O{-}NO_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{CHO(OH)} + CHO(OH) = \underset{\text{Ameisensäureanhydrid.}}{CHO{-}O{-}CHO} + H_2O$$

Da das Anhydrid der Ameisensäure noch nicht bekannt ist, werden wir diese Körperklasse bei der nächsten Säure, der Essigsäure, näher kennen lernen.

4) Das Hydroxyl des Carboxyls kann durch Cl vertreten werden.

Von der Ameisensäure selbst hat dieser Körper, dem die Formel HCOCl zukommen würde, noch nicht dargestellt werden können, weil er sich stets in CO und HCl zerlegte, doch ist diese Reaction für fast alle anderen organischen Säuren ausgeführt worden.

Die so entstehenden Körper heissen Säurechloride. In ihnen kann das Chlor ausserordentlich leicht durch andere einwerthige Elemente oder Radicale ausgetauscht werden. Schon durch Wasser werden sie zersetzt, indem das Hydroxyl an die Stelle des Chlors tritt:

$$\underset{\text{Essigsäurechlorid}}{CH_3{-}COCl} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{-}COOH} + HCl;$$

Ammoniak bewirkt die Ersetzung des Cl durch NH_2:

$$CH_3{-}COCl + NH_3 = CH_3{-}CO(NH_2) + HCl.$$

5) Das Hydroxyl des Carboxyls kann durch die Gruppe NH_2 vertreten werden: $HCONH_2$ (Formamid).

6) Bei der Destillation eines organischen Salzes mit überschüssigem Alkali wird die Carboxylgruppe abgespalten und durch H wieder ersetzt:

$$\underset{\text{ameisensaures Natrium}}{HCOONa} + NaHO = HH + \underset{\text{Natrium-carbonat}}{Na_2CO_3}$$

$$\underset{\text{essigsaures Natrium}}{CH_3{-}COONa} + NaHO = \underset{\text{Grubengas}}{CH_4} + Na_2CO_3$$

7) Bei der Destillation eines organischen Salzes für sich wird ebenfalls, indem zwei Molecüle auf einander wirken, kohlensaures Salz gebildet, während zugleich die beiden Säurereste sich aneinander lagern. (Wir werden diese Reaction

später genauer kennen lernen. Bei der Ameisensäure würde der Methylaldehyd entstehen:

$$\underset{\text{ameisensaures Natrium}}{HCOONa + HCOONa} = Na_2CO_3 + \underset{\text{Methylaldehyd.}}{CH_2O)}$$

Verschiedene andere Austauschungen werden wir später noch kennen lernen.

Als S a l z e der Ameisensäure erwähnen wir das Natriumsalz HCO_2Na oder $CHNaO_2$, das Ammoniumsalz $HCO_2(NH_4)$ oder $CH(NH_4)O_2$, welches beim raschen Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure (s. später) und Wasser zerfällt:

$$CH(NH_4)O_2 = CHN + 2\,H_2O,$$

und das in schönen Nadeln krystallisirende und ziemlich schwer lösliche Bleisalz $(HCO_2)_2Pb$, welches zur Erkennung der Ameisensäure dient.

Die Ameisensäure ist eigentlich eine anhydrische Säure, durch Austritt von Wasser entstanden aus $CH(OH)_3$. Wenn nun auch diese Säure selbst, die O r t h o a m e i s e n s ä u r e, sehr unbeständig ist und keine Salze bildet, so sind doch ihre Aether beständig. So entsteht durch Einwirkung von Natriummethylat $NaOCH_3$ auf Chloroform der O r t h o a m e i s e n s ä u r e m e t h y l ä t h e r $CH(OCH_3)_3$, während durch Einwirkung von Natriumhydrat auf Chloroform nur die gewöhnliche Ameisensäure (oder vielmehr ihr Natriumsalz) entsteht:

$$CHCl_3 + 3\,NaOCH_3 = 3\,NaCl + CH(OCH_3)_3,$$
$$CHCl_3 + NaOH = 3\,NaCl + CH(OH)_3;$$
$$CH(OH)_3 = CHO(OH) + H_2O.$$

Das letzte Hydroxylsubstitutionsproduct des Grubengases, in welches die Ameisensäure überzugehen so sehr das Bestreben hat, ist $C(OH)_4$. Aus diesem werden, wenn es in freiem Zustande auftritt, $2\,H_2O$ ausgestossen, so dass die Verbindung CO_2, Kohlensäureanhydrid, entsteht. ($CH_4O_4—2H_2O = CO_2$.) Tritt es dagegen nicht in freiem Zustande auf, sondern ist wenigstens ein H durch ein Metall oder einen Kohlenwasserstoffrest vertreten, so wird nur ein Molecül Wasser abgespalten, und es entsteht die Verbindung $CO(OH)_2$ oder CH_2O_3.

Dagegen ist die Verbindung $C(OCH_3)_4$, Orthokohlensäuremethyläther, wohl beständig und kann durch Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorkohlenstoff erhalten werden:

$$CCl_4 + 4\,NaOCH_3 = C(OCH_3)_4 + 4\,NaCl,$$

während Natriumhydrat bei der Einwirkung auf Chlorkohlenstoff nur kohlensaures Natrium neben Chlornatrium giebt.

Kohlensäure, CO_2. Sie ist bereits ebenso wie ihre Verbindungen mit den Metallen, ihre Salze, aus der anorganischen Chemie her bekannt (S. 163).

Substitutionsproducte der Kohlensäure. Beide OH der hypothetischen Kohlensäure $CO(OH)_2$ sind durch Cl ersetzt:

Chlorkohlenoxyd, Phosgen, $COCl_2$, entsteht durch Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd im Sonnenlicht. Farbloses, unangenehm riechendes Gas, das in einer Kältemischung sich zu einer bei $+ 8^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Mit Wasser zerlegt es sich zu Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2\,HCl.$$

Das Chlorkohlenoxyd ist als Chlorid der Kohlensäure ein Säurechlorid und besitzt alle oben für diese Körperklasse erwähnten Eigenschaften. Leitet man Chlorkohlenoxyd in einen Alkohol, so erhält man den entsprechenden Chlorkohlensäureäther:

$$COCl_2 + CH_3OH = HCl + CO\lt^{OCH_3}_{Cl}$$

Methylchlorkohlensäureäther.

Die Chlorkohlensäureäther ihrerseits tauschen das Chlor sehr leicht gegen andere Elemente oder Radicale aus.

Thiosubstitutionsproducte*) des Grubengases.

Den meisten Sauerstoffabkömmlingen des Grubengases entsprechen Schwefelabkömmlinge, in denen also statt des Sauerstoffs Schwefel enthalten ist.

*) Thio von θεῖον Schwefel; „schwefelhaltige Substitutionsproducte“.

Methylsulfhydrat oder Methylmercaptan $CH_3(SH)$, entsprechend dem Methylalkohol $CH_3(OH)$. Farblose, höchst unangenehm riechende, bei 21° siedende Flüssigkeit. Die Mercaptane sind Alkohole, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ausgetauscht ist und werden demgemäss dargestellt durch Erwärmen der Jodide (oder Bromide, Chloride) der Kohlenwasserstoffe mit Kaliumsulfhydrat, KHS. Sie besitzen jedoch schon etwas sauren Charakter und vereinigen sich mit Metalloxyden unter Wasserabspaltung zu Metallverbindungen, z. B. CH_3SK, namentlich mit Quecksilberoxyd, woher sie ihren Namen (*corpora Mercurio apta*) herleiten. Diese Metallverbindungen heissen Mercaptide, z. B. Kaliummethylmercaptid. — Die Mercaptane oxydiren sich äusserst leicht durch den Sauerstoff der Luft, indem der Wasserstoff des SH mit dem Luftsauerstoff sich vereinigt, so dass Disulfide entstehen:

$$2CH_3SH + O = H_2O + (CH_3)_2S_2.$$

Das Methyldisulfid $(CH_3)_2S_2$ ist eine bei 116° siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit.

Durch Salpetersäure werden die Mercaptane in der Weise oxydirt, dass die Gruppe SH in SO_3H übergeführt wird, also CH_3SH geht über in $CH_3.SO_3H$ („Methylsulfonsäure").

Schwefelmethyl oder Methylsulfid $(CH_3)_2S$, entsprechend dem Methyläther $(CH_3)_2O$. Unangenehm riechende Flüssigkeit, bei 37° siedend.

Die den „Aethern" entsprechenden „Sulfide" werden analog den Sulfhydraten dargestellt, nur muss statt des Kaliumsulfhydrats Kaliumsulfid K_2S angewendet werden. Sie sind indifferente Körper und werden durch Salpetersäure so oxydirt, dass zwei Sauerstoffatome an das Schwefelatom sich anlagern. Aus $(CH_3)_2S$ entsteht $(CH_3)_2SO_2$ „Methylsulfon".

Die Oxydation der Sulfhydrate und der Sulfide verstehen wir leicht, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass dieselben auch vom Schwefelwasserstoff hergeleitet werden können, indem ein H oder beide H des Schwefelwasserstoffs durch organische Radicale ersetzt sind: $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>S$, $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}>S$, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>S$. Nun wird aber der Schwefelwasserstoff durch starke Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt, d. h. die beiden H werden in OH übergeführt und zwei O ausserdem an das S gebunden: $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>S$, geht über in $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>SO_2$. Wenn dagegen Wasserstoff des H_2S durch ein organisches Radical ersetzt ist, so erleidet letzteres durch die Salpetersäure keine Veränderung, es bleibt intact bei der sich vollziehenden Oxydation, wir haben somit die drei Stufenfolgen:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>S \text{ geht bei der Oxydation über in } \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>SO_2,$$

Schwefelsäure

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}>S \text{ geht über in } \begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}>SO_2,$$

Methylmercaptan — Methylsulfonsäure

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!S \text{ geht über in } \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!SO_2.$$

Methylsulfid **Methylsulfon.**

Methylsulfaldehyd CH_2S, entsprechend dem Methylaldehyd CH_2O. Polymerisirt sich zu drei Molecülen, seine Formel ist also eigentlich $C_3H_6S_3$. Er wird durch Reduction des Schwefelkohlenstoffs erhalten.

Schwefelkohlenstoff, *Carboneum sulfuratum*, *Alcohol sulfuris*, CS_2, entsprechend der Kohlensäure CO_2. Er entsteht, wenn Schwefeldampf über glühende Kohlen geleitet wird. Farblose, stark lichtbrechende, bei 46° siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Er besitzt das spec. Gew. 1.27, ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2.$$

Er ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, und löst seinerseits Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Fette etc.

Der Schwefelkohlenstoff findet in der Medicin und in den Gewerben Anwendung.

Durch nascirenden Wasserstoff wird er in den Methylsulfaldehyd CH_2S übergeführt: $CS_2 + 2H_2 = CH_2S + H_2S$.

Zwischen dem Schwefelkohlenstoff und der Kohlensäure in der Mitte steht die Verbindung COS Kohlenoxysulfid, ein farbloses Gas, welches durch Einwirkung starker concentrirter Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) auf Sulfocyankalium entsteht, leicht brennbar ist und allmählich durch Wasser, schnell durch Basen zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Wie von der Kohlensäure sich eine Menge von Salzen (Carbonate) und anderen Abkömmlingen herleiten, so auch von dem Schwefelkohlenstoff. Die Kohlensäure, die in freiem Zustande stets als Anhydrid auftritt, kann ihren Derivaten gegenüber betrachtet werden als $CO(OH)_2$. Ebenso muss der Schwefelkohlenstoff in freiem Zustande als Anhydrid angesehen werden, und es leiten sich von ihm zwei Reihen von Verbindungen her, je nachdem der Grundtypus $CS<\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$ oder $CS<\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}$ ist. Eine dritte Reihe endlich, welche den Kohlensäurederivaten noch näher steht als die zweite, ist $CO<\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}$, so dass wir also haben:

$CS<^{SH}_{SH}$ Trisulfocarbonsäure, Trithiokohlensäure,

$CS<^{SH}_{OH}$ Disulfocarbonsäure, Dithiokohlensäure,

$CO<^{SH}_{OH}$ Monosulfocarbonsäure.

Den Verbindungen der beiden letzten Säuren entsprechen noch isomere, welche sich ableiten von der:

$CO<^{SH}_{SH}$ Isodisulfocarbonsäure und

$CS<^{OH}_{OH}$ Isomonosulfocarbonsäure.

Es sind hauptsächlich die Salze und Aether dieser Säuren bekannt, z. B. $CS<^{SCH_3}_{SCH_3}$ Trisulfocarbonsäuremethyläther etc.

a. Das Kaliumsalz der ersten Säure stellt man dar durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Kaliumsulfid:

$CS_2 + K_2S = K_2CS_3$, trisulfocarbonsaures Kalium.

Aus diesem Salze können dann durch Einwirkung der Jodide oder Bromide der Kohlenwasserstoffe die Aether derselben leicht erhalten werden.

b. Das Kaliumsalz der zweiten Säure wird durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Kalilauge erhalten:

$CS_2 + 2\,KHO = K_2CS_2O + H_2O$, disulfocarbonsaures Kalium.

Wird statt der wässerigen Kalilauge die alkoholische Lösung des Kaliumhydrats mit Schwefelkohlenstoff vermischt, so erhält man das methyl-, äthyl-, etc. Kaliumsalz der Disulfocarbonsäure, je nachdem man Methylalkohol, Aethylalkohol etc. zur Auflösung des Kaliumhydrats benutzt hat. Bei Anwendung des Methylalkohols z. B. erhält man die Verbindung: $CS<^{SK}_{OCH_3}$ nach der Gleichung:

$$CS_2 + KHO + CH_3HO = K(CH_3)CS_2O + H_2O.$$

Diese Verbindungen haben den Namen Xanthogensäure-Verbindungen, und die eben erwähnte methylxanthogensaures Kalium. Aus den xanthogensauren Salzen können die Xanthogensäureäther nach den gewöhnlichen Methoden gewonnen werden. (Sie haben ihren Namen von ihrer Eigenschaft, mit Kupfersalzen einen gelben Niederschlag zu liefern, erhalten.)

c. Die Aether der dritten Säure werden durch Einwirkung der Chlorkohlensäureäther (s. S. 35) auf die Kaliumverbindung der Mercaptane dargestellt, z. B.:

$$CO<^{OCH_3}_{Cl} + CH_3SK + CO<^{OCH_3}_{SCH_3} + KCl$$

Chlorkohlensäuremethyläther	Kaliummethylmercaptid.	Monosulfocarbonsaures Methyl.

d. Die Aether der vierten Säure werden durch Zersetzung der Sulfocyansäureäther (s. später) mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

e. Die Aether der fünften Säure endlich durch Zersetzung der Xanthogensäureäther mittelst alkoholischer Kalilauge erhalten:

$$CS{<}^{OCH_3}_{SCH_3} + KOH = CS{<}^{OCH_3}_{OK} + CH_3SH$$

Xanthogensaures Methyl.

Von den freien Säuren sind bekannt: die Sulfokohlensäure $H_2CS_3 = CS{<}^{SH}_{SH}$, ein rothbraunes, unbeständiges Oel, und das sog. Schwefelkohlenstoffhydrat $H_2CS_2O = CS{<}^{SH}_{OH}$, ein nur in sehr niederer Temperatur bestehender fester Körper.

Chlorschwefelkohlenstoff (Sulfocarbonylchlorid), $CSCl_2$, entsprechend dem Phosgen $COCl_2$, wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff. Er ist eine rothe, erstickend riechende, bei 70° siedende Flüssigkeit, die am Licht allmählich sich polymerisirt und in farblose, bei 112° schmelzende Krystalle verwandelt.

Schliesslich muss noch eine Reihe schwefelhaltiger Derivate erwähnt werden, die gleiche Zusammensetzung mit den primären Aethern der schwefligen Säure besitzen und sich von diesen dadurch unterscheiden, dass in ihnen der Schwefel mit dem Kohlenstoff direct verbunden ist, während bei jenen die Bindung durch den Sauerstoff vermittelt wird. Sie heissen Sulfonsäuren und bilden krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze.

Da der schwefligen Säure die Constitution $SO_2{<}^{OH}_{H}$ zukommt, so sind natürlich zwei isomere Monomethylderivate möglich, von denen das eine $SO_2{<}^{OCH_3}_{H}$, primäres schwefligsaures Methyl oder methylschweflige Säure, ein zusammengesetzter Aether ist, weil in ihm das Methyl durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem Schwefel verbunden ist, das andere $SO_2{<}^{OH}_{CH_3}$, die Methylsulfonsäure darstellt.

Demnach ist in ihnen das Hydroxyl der Schwefelsäure durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten.

Ihre Darstellung geschieht entweder durch Digeriren der Jodide, Bromide oder Chloride der Kohlenwasserstoffe mit neutralem schwefligsaurem Ammonium:

$$CH_3J + (NH_4)_2SO_3 = CH_3SO_3NH_4 + NH_4J;$$

oder durch Oxydation der Mercaptane mittelst Salpetersäure:

$$CH_3SH + O_3 = CH_3SO_3H.$$

Von der Methylsulfonsäure CH_3SO_3H sind in reinem Zustande nur die Salze bekannt, ebenso von der Methylendisulfonsäure $CH_2(SO_3H)_2$.

Endlich sei erwähnt, dass durch Oxydation des Methylsulfids mittelst starker Salpetersäure das Methylsulfon $(CH_3)_2SO_2$ erhalten werden kann, welches die Constitution $\frac{O}{O}\!>\!S\!<\!\frac{CH_3}{CH_3}$ besitzt (s. oben).

Wir werden die Eigenschaften der Sulfonsäuren bei den sog. aromatischen Körpern, wo sie von weit höherer Wichtigheit sind, eingehender besprechen.

Nitrogensubstitutionsproducte des Grubengases.

Neben den sauerstoffhaltigen Derivaten der Kohlenwasserstoffe sind die stickstoffhaltigen von hervorragendster Bedeutung, übertreffen sogar jene an Mannigfaltigkeit. Der Stickstoff als dreiwerthiges Element kann drei Wasserstoffatome in einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen vertreten, er kann seinerseits mit H verbunden (als $NH{=}$) zwei Wasserstoffatome in einem oder in zwei Kohlenwasserstoffen ersetzen, endlich kann er mit zwei H verbunden (als $NH_2{-}$) ein Wasserstoffatom in einem Kohlenwasserstoffe austauschen.

Es versteht sich von selbst, dass in diesen Kohlenwasserstoffen schon andere Substitutionen z. B. von Hydroxylen, für H stattgefunden haben können. Beispiele hierfür sind:

1) Substitution von N für 3H in einem Kohlenwasserstoffe:

a) $CH{\equiv}N$; b) $C(OH){\equiv}N$;

2) Substitution von NH für 2H:

a) $CH_2{=}NH$; b) $CO{=}NH$;

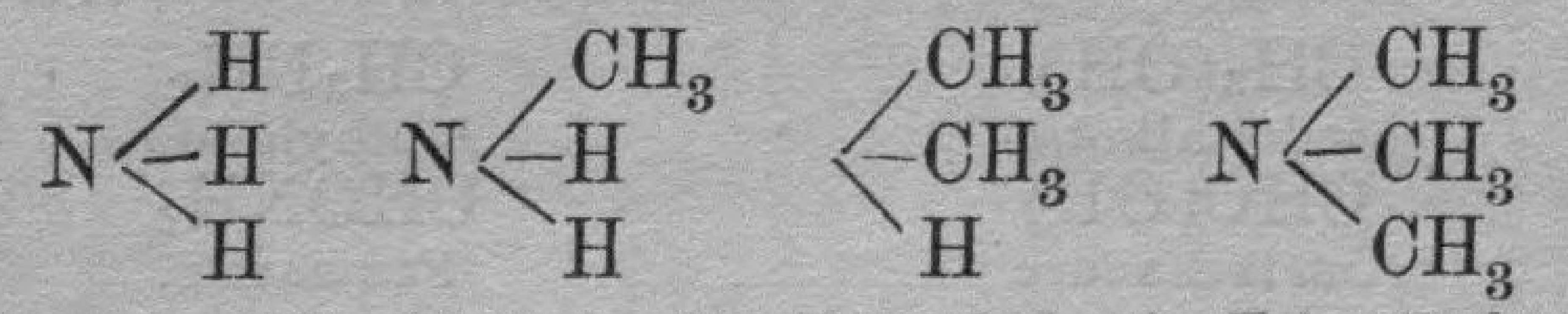
3) Substitution von NH_2 für H:

a) $CH_3{-}NH_2$; b) $CHO{-}NH_2$.

Noch übersichtlicher wird diese Klasse von Körpern, wenn wir sie von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten, sie nämlich vom Ammoniak ableiten.

Im Ammoniak NH_3 können die drei H nach einander ausgetauscht werden:

1) Durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste, z. B.

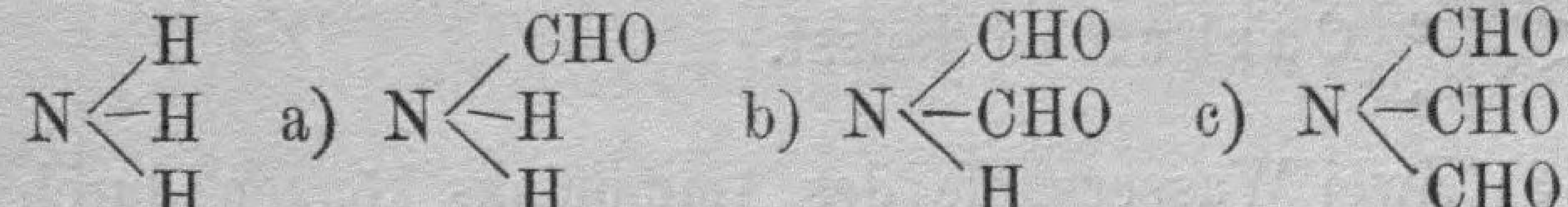


Ammmoniak Methylamin Dimethylamin Trimethylamin.

Diese Körper heissen Amine oder Aminbasen, sie gleichen vollständig dem Ammoniak selbst, besitzen basischen Charakter, vereinigen sich wie jenes direct mit Säuren, z. B. NH_3HCl (Ammoniumchlorid); $NH_2(CH_3).HCl$ (Methylammoniumchlorid); $NH(CH_3)_2HCl$ (Dimethylammoniumchlorid); $N(CH_3)_3HCl$ (Trimethylammoniumchlorid). Ja es kann sogar in diesen Salzen das H der Säure noch durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden und Verbindungen wie $N(CH_3)_4Cl$ (Tetramethylammoniumchlorid) entstehen. In den letzten Verbindungen kann für das Chlor (ebenso verhalten sich Brom und Jod) das Hydroxyl eintreten und Körper von der Formel $N(CH_3)_4OH$ (Tetramethylammoniumhydrat) bilden.

Das in Wasser gelöste Ammoniak verlangt auch die Formel $NH_4(OH)$, Ammoniumhydrat, nur kann eine solche Verbindung nicht isolirt werden, weil sie sofort wieder in Wasser und Ammoniak zerfällt $NH_4(OH) = NH_3 + H_2O$. Wenn dagegen die vier H des Ammoniumhydrats durch Kohlenwasserstoffreste (Methyl) ersetzt sind, dann ist die Verbindung beständiger und lässt sich isoliren.

2) Der Wasserstoff des Ammoniaks kann nach einander durch einwerthige Säurereste ersetzt werden: Die Ameisensäure $CHO(OH)$ z. B. tauscht ihr Hydroxyl gegen NH_2 aus:



Ammoniak Formamid Diformamid Triformamid

Diese Körper heissen Amide. Die beiden letzteren sind von der Ameisensäure noch nicht dargestellt worden, jedoch werden wir ihnen später bei der Essigsäure begegnen. Das erste Amid besitzt noch schwach basischen Charakter, durch den Eintritt des Säurerestes ist die säureanziehende Kraft des Ammoniaks fast neutralisirt.

Amine sind demnach substituirte Ammoniake, in welchen Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste, oder (wenn wir uns Hydroxyl durch die Amidogruppe ersetzt denken) in welchen Wasserstoff des Ammoniaks durch Alkoholreste (Alkyle) aus-

getauscht ist, Amide sind substituirte Ammoniake, in welchen Wasserstoff des Ammoniaks durch Säurereste vertreten ist

$CH_3(OH)$ Methylalkohol	CH_3NH_2 Methylamin
$CHO(OH)$ Ameisensäure	$CHONH_2$ Formamid.

Enthält der mit NH_2 verbundene organische Rest noch ein Carboxyl, COOH, was z. B. der Fall ist, wenn in Dicarbonsäuren nur ein Carboxyl sein OH gegen NH_2 austauscht, so entstehen Verbindungen von schwach saurem Charakter, der Eintritt des NH_2 vermag nicht die sauren Eigenschaften der Verbindung vollständig aufzuheben. Solche Verbindungen heissen Aminsäuren. So vermag z. B. die Verbindung

$$\begin{array}{l} CO(OH) \\ | \\ CO(OH) \end{array} \quad \text{(Oxalsäure, s. S. 32 und später)}$$

ein oder beide OH gegen NH_2 auszutauschen, und es entsteht im ersten Falle eine Aminsäure: $\begin{array}{l} CO(NH_2) \\ | \\ CO(OH) \end{array}$, im anderen Falle ein Amid: $\begin{array}{l} CO(NH_2) \\ | \\ CO(NH_2) \end{array}$. Aber schon die hypothetische Kohlensäure $CO{<}^{OH}_{OH}$ bildet solche zwei Verbindungen, von denen die eine $CO{<}^{NH_2}_{OH}$ Carbaminsäure, die andere $CO{<}^{NH_2}_{NH_2}$ Carbamid heisst.

3) Zwei Wasserstoffe des Ammoniaks können durch einen zweiwerthigen Rest vertreten werden, z. B.:

a) $NH{=}CH_2$ Methylenimid (nicht bekannt)	b) $NH{=}CO$ Carbimid

Diese Klasse von Körpern heisst Imide; von der ersteren Gattung, d. h. solchen, in denen die Gruppe NH (Imidgruppe) mit einem nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, sind sehr wenige Verbindungen bekannt, von der zweiten Gattung dagegen zahlreiche.

Die Gruppe NH verbindet alsdann meistens zwei Carboxyl-

reste, z. B. aus der Verbindung $\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$ (Bernsteinsäure) leitet sich ab $\left.\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\right> NH$ (Succinimid). Die Imide können alsdann betrachtet werden als aus den Amiden durch Austritt eines NH_3 entstanden:

$$\underset{\text{Carbamid}}{CO{<}\begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array}} = \underset{\text{Carbimid}}{CO{=}NH} + NH_3$$

$$\underset{\text{Succinamid}}{\begin{array}{l} CH_2-CO-NH_2 \\ | \\ CH_2-CO-NH_2 \end{array}} = \underset{\text{Succinimid.}}{\left.\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\right> NH} + NH_3$$

Sie können aber auch aus den Aminsäuren entstanden gedacht werden durch Austritt eines H_2O:

$$\underset{\text{Carbaminsäure}}{CO{<}\begin{array}{l} NH_2 \\ OH \end{array}} = \underset{\text{Carbimid}}{CO{=}NH} + H_2O$$

$$\underset{\text{Succinaminsäure}}{\begin{array}{l} CH_2-CO-NH_2 \\ | \\ CH_2-CO-OH \end{array}} = \underset{\text{Succinimid.}}{\left.\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\right> NH} + H_2O$$

4) Endlich können alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt sein durch einen dreiwerthigen Kohlenwasserstoffrest:

$$\underset{\text{(Formonitril)}}{\underset{\text{Blausäure}}{N{\equiv}CH}} \qquad \underset{\text{(Carbonitril)}}{\underset{\text{Cyansäure}}{N{\equiv}C(OH)}}$$

Diese Klasse von Körpern heisst Nitrile. Die sie charakterisirenden Eigenschaften werden wir später kennen lernen.

Ausser diesen stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Kohlenstoffverbindungen, in denen der Stickstoff mit dem Kohlenstoff in directer Bindung sich befindet, haben wir schon oben die zusammengesetzten Aether, welche die Salpetersäure (und natürlich auch die salpetrige Säure) mit den Alkoholresten bildet, kurz erwähnt. In ihnen ist die Bindung des Stickstoffs an Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt. Es giebt aber noch eine Klasse hierher gehörender Körper, die von der Salpetersäure sich ableitend gleiche Zusammensetzung mit den Salpetrigsäure-Aethern besitzen, dagegen den Stickstoff direct mit Kohlenstoff verbunden enthalten.

Wie zur Bildung der Sulfonsäuren ein Hydroxyl der Schwefelsäure durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird, so

kann in der Salpetersäure das Hydroxyl ebenfalls ausgetauscht werden: z. B. $(HO)NO_2 - CH_3 . NO_2$. Diese Stoffe heissen Nitroverbindungen. Ihre Isomerie mit den Salpetrigsäure-Aethern tritt aus folgenden Formeln hervor:

$CH_3{-}O{-}NO$ Salpetrigsäure-Methyläther (von $HO . NO$ abgeleitet)

$CH_3{-}NO_2$ Nitromethan (von $HO . NO_2$ abgeleitet).

Alle Nitroverbindungen besitzen die charakteristische Eigenschaft, dass sie durch Reductionsmittel (z, B. nascirenden Wasserstoff) in Amidoverbindungen übergeführt werden können:

$$\underset{\text{Nitromethan}}{CH_3NO_2} + 3H_2 = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3NH_2} + 2H_2O,$$

während die ihnen isomeren Salpetrigsäure-Aether zu Ammoniak und dem Alkohol reducirt werden:

$$CH_3{-}O{-}NO + 3H_2 = CH_3OH + NH_3 + H_2O.$$

Ferner sind Verbindungen bekannt, welche zur salpetrigen Säure in demselben Verhältniss stehen, wie die Nitroverbindungen zur Salpetersäure, so dass sie also als Derivate der salpetrigen Säure betrachtet werden können, bei welchen das Hydroxyl des $HO . NO$ durch ein organisches Radical ausgetauscht ist, z. B. $CH_3 . NO$. Diese Verbindungen heissen Nitrosoverbindungen. Durch Reductionsmittel werden sie ebenfalls in Amidoverbindungen übergeführt: $CH_3 . NO + 2H_2 = CH_3 . NH_2 + H_2O$.

Endlich muss noch eine Klasse von Stickstoffverbindungen hier erwähnt werden, welche den Imidoverbindungen entsprechen, jedoch statt des NH die Gruppe N(OH) enthalten. Natürlich ist das Stickstoffatom mit 2 Affinitäten an das organische Radical gebunden, z. B. $CH_2{=}N{-}(OH)$. Sie heissen Oximidoverbindungen oder Oxime.

Selbstverständlich können auch an einen organischen Rest zugleich eine Amido- und eine Imidogruppe gebunden sein. Wenn beide Gruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so dass sie 3H eines C ersetzen, wie z. B. $CH\begin{smallmatrix}{/\!\!/}NH\\ \backslash NH_2\end{smallmatrix}$, so nennt man die Verbindungen Amidine.

Schliesslich sei noch eine Körperklasse erwähnt, welche sich von der unbekannten Verbindung N_2H_4, d. h. $H_2N{-}NH_2$ ableitet (der flüssige Phosphorwasserstoff $P_2H_4 = H_2P{-}PH_2$,

entspricht übrigens dieser Verbindung), z. B. $CH_3 . HN{-}NH_2$. Man nennt diese Verbindungen Hydrazine (von *Azote* = Stickstoff).

Amine.

Die Aminbasen werden eingetheilt in:

a) primäre Aminbasen, wenn ein Wasserstoff des Ammoniaks durch einen Kohlenwasserstoffrest (Alkoholrest, Alkyl) vertreten ist;

b) secundäre Aminbasen, wenn zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffreste vertreten sind;

c) tertiäre Aminbasen, wenn alle drei H des NH_3 durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht sind.

Die primären Aminbasen gleichen vollständig dem Ammoniak, besitzen fast denselben Geruch, sind starke Basen, und ihr salzsaures Salz bildet mit Platinchlorid ein in Wasser schwerlösliches Doppelsalz, z. B. $(CH_3NH_2HCl)_2PtCl_4$.

Die secundären Aminbasen sind dem Ammoniak noch nahe verwandt, sie sind weniger flüchtig als die primären, sind ebenfalls starke Basen, doch ist ihr Platinchloriddoppelsalz nicht so schwer löslich.

Die tertiären Aminbasen weichen noch mehr in ihren chemischen Eigenschaften vom Ammoniak ab, ihr Platinchloriddoppelsalz ist leicht löslich, ihr Siedepunkt liegt noch höher als der der secundären Amine. Aber alle drei Klassen von Aminen vereinigen sich mit Säuren direct wie das Ammoniak, z. B. mit HCl, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4:

$NH_3 . HCl$;	$CH_3NH_2 . HBr$;	$(CH_3)_2NH . HJ$
Ammoniumchlorid	Methylammoniumbromid	Dimethylammoniumjodid
$(CH_3)_3N . HNO_3$;	$CH_3NH_2 . H_2SO_4$;	$[(CH_3)_2NH]_2 . H_2SO_4$
Trimethylammoniumnitrat	Saures Methylammoniumsulfat	Neutrales Dimethylammoniumsulfat.

u. s. f. Aus diesen Salzen wird durch Kalilauge das betreffende Amin in Freiheit gesetzt:

$$CH_3NH_2 . HBr + KHO = CH_3NH_2 + KBr + H_2O$$
$$(CH_3)_2NH . HJ + KHO = (CH_3)_2NH + KJ + H_2O$$
$$(CH_3)_3N . HNO_3 + KHO = (CH_3)_3N + KNO_3 + H_2O.$$

Ist dagegen auch das vierte vertretbare Wasserstoffatom in den Ammoniaksalzen durch Kohlenwasserstoffreste vertreten,

so erhält man die substituirten Ammoniumverbindungen, z. B. $(CH_3)_4NBr$ Tetramethylammoniumbromid. Aus dieser salzartigen Verbindung lässt sich nicht mehr durch Kalilauge die Base in Freiheit setzen. Jedoch erhält man beim Behandeln derselben mit Silberoxyd eine Base $(CH_3)_4NOH$, Tetramethylammoniumhydrat, welche die Eigenschaften des Ammoniaks nicht mehr zeigt, sondern ihrem ganzen Verhalten nach dem Kaliumhydrat an die Seite gesetzt werden muss. Sie besitzt stark basische Eigenschaften und bildet mit Säuren durch Austausch Salze:

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$$
$$(CH_3)_4NOH + HNO_3 = (CH_3)_4N . NO_3 + H_2O.$$

Wir gehen nun zur Einzelbeschreibung der Amine über.

Methylamin $CH_3 . NH_2$ oder CH_5N. Das Methylamin ist ein Gas, welches sich einige Grade unter 0^0 zu einer Flüssigkeit condensirt. Es hat einen stark ammoniakalischen Geruch, bläut rothes Lakmuspapier, ist in Wasser sehr löslich, bildet mit Chlorwasserstoffsäure weisse Nebel, verbindet sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen und giebt ein gelbes schwer lösliches Platindoppelsalz $(CH_5N . HCl)_2 . PtCl_4$. Es ist entzündlich und brennt mit gelber Flamme.

Dimethylamin $(CH_3)_2NH$ oder C_2H_7N. Farblose, bei 8^0 siedende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

Trimethylamin $(CH_3)_3N$ oder C_3H_9N. Kommt in der Natur vielfach vor (in vielen Pflanzen wie im *Chenopodium vulvaria*, in den Blüthen des Birnbaums, des Weissdorns etc. und als Zersetzungsproduct verschiedener Thier- und Pflanzenstoffe, namentlich in der Häringslake). Siedet bei 9^0. Bildet mit Säuren Salze.

Die Salze dieser Aminbasen sind fast sämmtlich in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der salpetrigsauren Salze. Bekanntlich wird das salpetrigsaure Ammonium schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt zu Stickstoff und Wasser:

$$NH_4 . NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Analog verhält sich das salpetrigsaure Salz der primären Aminbasen, deren wässerige Lösungen ebenfalls beim Kochen zersetzt

werden, nur dass nicht zwei Mol. Wasser, sondern ein Mol. Alkohol und ein Mol. Wasser neben Stickstoff entstehen:

$$N(CH_3)H_3 . NO_2 = N_2 + CH_3OH + H_2O.$$

Um eine solche Zersetzung herbeizuführen, genügt es, die Lösung irgend eines Salzes der Aminbase mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium zu kochen.

Anders verhalten sich die secundären Aminbasen. Kocht man die wässerige Lösung eines Salzes derselben mit Kaliumnitritlösung, so entsteht neben Wasser eine eigenthümliche Verbindung, eine sog. Nitrosoverbindung der Base, ein Nitrosamin:

$$N(CH_3)_2H_2NO_2 = H_2O + \underset{\text{Methylnitrosamin.}}{N(CH_3)_2NO.}$$

Die Constitution dieser Verbindung ist: $N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\N{=}O.\end{cases}$

Die salpetrigsauren Salze der tertiären Aminbasen werden nur schwierig zersetzt und geben schliesslich dieselben Nitrosoverbindungen wie die der secundären Aminbasen.

Bei der Reduction der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Hydrazinverbindungen, z. B.: $(CH_3)_2N . NO + 4H = H_2O + (CH_3)_2N . NH_2$, Dimethylhydrazin.

Tetramethylammoniumjodid $(CH_3)_4NJ$. Weisse in Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle. Mit feuchtem Silberoxyd digerirt entseht daraus Tetramethylammoniumhydrat $(CH_3)_4NOH$. Weisse zerfliessliche Krystallmasse mit stark basischen Eigenschaften, welche gut krystallisirende Salze bildet.

Bildungsweisen der Amine.

Die primären Amine entstehen 1) durch Kochen der Isocyansäureäther mit Kalilauge:

$$\underset{\text{Isocyansäuremethyläther}}{CON . CH_3} + 2KHO = K_2CO_3 + \underset{\text{Methylamin.}}{NH_2 . CH_3,}$$

2) durch Reduction der Nitroverbindungen mittelst nascirenden Wasserstoffs:

$$CH_3 . NO_2 + 6H = CH_3 . NH_2 + 2H_2O,$$

3) durch Reduction der Cyanverbindungen mit nascirendem Wasserstoff, z. B.:

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{HCN} + 4H = H_3C . NH_2.$$

Sie entstehen ferner 4) in der Form ihrer Halogensalze durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Chloride, Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe:

$$CH_3J + NH_3 = CH_3(NH_2)HJ.$$

Die secundären Amine entstehen durch Einwirkung der

Jodide (natürlich auch Chloride und Bromide) der Kohlenwasserstoffe auf die primären Amine:

$$CH_3J + CH_3.NH_2 = (CH_3)_2NH.HJ.$$

Die tertiären Amine entstehen durch Einwirkung der Jodide etc. auf die secundären Amine:

$$CH_3J + (CH_3)_2NH = (CH_3)_3N.HJ.$$

Endlich entstehen die Halogensalze der substituirten Ammoniumbasen durch weitere Einwirkung der Jodide etc. auf die tertiären Amine:

$$CH_3J + (CH_3)_3N = (CH_3)_4NJ.$$

Auf diesem Wege ist es also möglich, von dem primären Amin ausgehend bis zum völlig substituirten Ammonium hinaufzusteigen.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride, Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe entstehen nicht allein die primären Amine, sondern es erstreckt sich die Reaction bis zu den vierfach substituirten Ammoniumverbindungen. Diese Thatsache findet ihre Erklärung darin, dass gleichzeitig verschiedene Reactionen neben einander verlaufen:

Dass 1) ein Molecül Chlorid, Bromid oder Jodid (wir wählen wieder das Jodid) mit einem Molecül Ammoniak in Wechselwirkung tritt; dann entsteht das Salz der primären Aminbase:

$$CH_3J + NH_3 = CH_3.NH_2.HJ.$$

Dass 2) zwei Molecüle Jodid mit zwei Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten; dann entsteht neben Ammoniumsalz das secundäre Aminsalz:

$$2CH_3J + 2NH_3 = (CH_3)_2NH.HJ + NH_4J.$$

Dass 3) drei Molecüle Jodid mit drei Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten; dann entsteht neben Ammoniumsalz das tertiäre Aminsalz:

$$3CH_3J + 3NH_3 = (CH_3)_3N.HJ + 2NH_4J.$$

Dass 4) vier Molecüle Jodid mit vier Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten; dann entsteht neben Ammoniumsalz das vierfach substituirte Ammoniumsalz:

$$4CH_3J + 4NH_3 = (CH_3)_4NJ + 3NH_4J.$$

Amide und Aminsäuren.

Wenn das Hydroxyl einer einbasischen organischen Säure durch die Gruppe NH_2, die Amidogruppe, ersetzt ist, dann entsteht ein Amid.

Die Ameisensäure, CHOOH, liefert das Formamid $CHO(NH_2)$. Dasselbe bildet sich beim Erwärmen von Ameisensäureäther mit gasförmigem Ammoniak:

$$\underset{\text{Ameisensäureäther}}{CHOOC_2H_5} + NH_3 = \underset{\text{Formamid}}{CHO(NH_2)} + \underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_5OH}$$

Es ist eine farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 194° siedende Flüssigkeit, welche sowohl durch Säuren wie durch Basen in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird:

$$CHO(NH_2) + H_2O = CHOOH + NH_3.$$

Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt liefert es unter Wasserabspaltung das Nitril (Blausäure):

$$CHONH_2 = CHN + H_2O.$$

Die hypothetische Kohlensäure ist zweibasisch $CO<^{OH}_{OH}$, sie liefert demnach eine Aminsäure und ein Amid.

Carbaminsäure $CO<^{OH}_{NH_2}$. Die Carbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in den Verbindungen, in welchen das H des Hydroxyls gegen Metalle oder Alkoholradicale ausgetauscht ist, also in der Form von Salzen und Aethern. Das Ammoniumsalz entsteht, wenn trockene Kohlensäure und trockenes Ammoniakgas zusammenkommen:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(ONH_4)(NH_2).$$

Durch Wasser wird es zu Ammoniumcarbonat zersetzt:

$$CO(ONH_4)(NH_2) + H_2O = (NH_4)_2CO_3.$$

Die Aether der Carbaminsäure heissen Urethane, z. B. Methylurethan $CO<^{NH_2}_{OCH_3}$, welches beim Einleiten von Chlorcyan in Methylalkohol oder von Ammoniakgas in chlorkohlensaures Methyl $COCl.OCH_3$ entsteht.

Carbamid, Harnstoff $CO<^{NH_2}_{NH_2} = CH_4N_2O$.

Der Harnstoff kommt im Harn aller Säugethiere, besonders dem der Fleischfresser vor, findet sich jedoch ausserdem im Blut, in der Leber, der Galle, der Lymphe, und bei pathologischen Zuständen in allen thierischen Flüssigkeiten. Er entsteht aus Phosgen und Ammoniak $COCl_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2HCl$ und aus cyansaurem Ammonium:

$$\underset{\text{cyansaures Ammonium}}{CON(NH_4)} = \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2}$$

In letzterem Falle findet also nur eine Umlagerung der Atome statt. Ferner entsteht er aus Harnsäure, Kreatin und Urethan.

Er wird gewöhnlich entweder aus Menschenharn dargestellt, der zum dünnen Syrup verdampft und dann mit Salpetersäure versetzt wird, wodurch eine ziemlich schwer lösliche Verbindung des Harnstoffs mit der Salpetersäure als Niederschlag entsteht, oder aus Kaliumcyanat, durch Kochen desselben mit Ammoniumsulfat. In letzterem Falle entsteht zuerst Kaliumsulfat und Ammoniumcyanat, das sich zu Harnstoff umlagert.

Der Harnstoff krystallisirt in vierseitigen, rhombischen, gestreiften Prismen, die bei 120° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Er ist geruchlos und von bitterem und kühlendem, dem Salpeter ähnlichem Geschmack. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem gleichen Gewicht Wassers unter bedeutender Temperaturerniedrigung auf, dagegen bei 100° in allen Verhältnissen, ist auch in Alkohol leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether.

Seine Lösung reagirt nicht auf Lakmus, er verbindet sich jedoch sowohl mit Säuren als mit Basen, als auch mit Salzen:

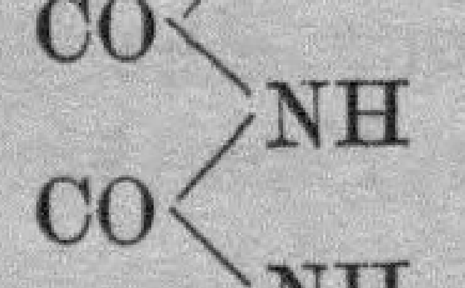
mit HCl : $CON_2H_4.HCl$, chlorwasserstoffsaure Verbindung,
mit HNO_3 : $CON_2H_4.HNO_3$, salpetersaure Verbindung des Harnstoffs, schwer löslich in Wasser und in Salpetersäure, daher geeignet zur Abscheidung des Harnstoffs aus seinen Lösungen,
mit HgO : $CON_2H_4.HgO$,
mit Natriumsalzen, z. B. mit NaCl: $CON_2H_4.NaCl + H_2O$,

ferner mit vielen anderen Salzen, von denen die Verbindungen mit Quecksilberchlorid und Quecksilbernitrat hervorgehoben werden müssen.

Zersetzungen des Harnstoffs. Der Harnstoff erleidet zweierlei Arten von Zersetzungen. Entweder wird aus einem oder aus zwei Molecülen NH_3 abgespalten ($CON_2H_4 - NH_3 = CONH$, $2CON_2H_4 - NH_3 = C_2O_2N_3H_5$) oder es treten die Elemente von einem Mol. H_2O zum Harnstoffmolecül hinzu und veranlassen eine Spaltung desselben zu CO_2 und NH_3 ($CON_2H_4 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$).

1) Beim Erhitzen auf 150°—170° zersetzt sich der Harnstoff unter Ammoniakentwickelung zu Biuret $C_2H_5N_3O_2$:

$$2\,CH_4N_2O = C_2H_5N_3O_2 + NH_3.$$

Das Biuret  bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Seine Lösung giebt mit Kupfersulfat und Natronlauge eine tief violette Färbung (Biuretreaction.)

2) Durch Chlor wird der Harnstoff in Cyanursäure (s. später), Salmiak, Salzsäure und Stickstoff zerlegt:

$$3CH_4N_2O + 6Cl = \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3H_3N_3O_3} + NH_4Cl + 5HCl + N_2.$$

Hierbei findet zunächst die Spaltung von $3CH_4N_2O$ in $3CHNO$ ($= C_3H_3N_3O_3$) und $3NH_3$ statt. Letztere werden aber durch das Chlor weiter zu NH_4Cl, $5HCl$ und $2N$ zerlegt.

Bei Gegenwart von Wasser wird er jedoch durch Chlor zu Kohlensäure, Salzsäure und Stickstoff oxydirt:

$$CH_4N_2O + 6Cl + H_2O = CO_2 + 6HCl + N_2.$$

Hierbei findet die zweite Art von Zersetzung des Harnstoffs unter gleichzeitiger Zerstörung des Ammoniaks zu HCl und N statt.

3) Der Harnstoff zerfällt beim Erwärmen mit Silbernitratlösung, oder beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid, oder beim Erhitzen für sich in Ammoniak und Cyansäure:

$$CON_2H_4 = CONH + NH_3.$$

4) Beim Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck, ferner beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird der Harnstoff in kohlensaures Ammonium übergeführt:

$$CON_2H_4 + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff schnell und schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn faulende Stoffe, wie z. B. Harn, zugegen sind.

5) Durch Salpetrigsäure-Anhydrid zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und Stickstoff:

$$CON_2H_4 + N_2O_3 = CO_2 + 2H_2O + 2N_2.$$

Auch hierbei erfolgt die Zersetzung zunächst in CO_2 und $2NH_3$, und letzteres wird durch N_2O_3 in Stickstoff und Wasser zerlegt.

Im Harnstoff können die Wasserstoffatome wiederum durch einwerthige Atomgruppen, sowohl durch Alkohol- wie durch Säureradicale vertreten werden; z. B.:

$CO<^{NH(CH_3)}_{NH_2}$ Methylharnstoff,

$CO<^{NH(CH_3)}_{NH(CH_3)}$ Dimethylharnstoff,

$CO<^{N(CH_3)_2}_{NH_2}$ Isodimethylharnstoff,

$CO<^{N(CH_3)_2}_{NH(CH_3)}$ Trimethylharnstoff,

$CO<^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}$ Tetramethylharnstoff,

Ferner: $CO<^{NH.C_2H_3O}_{NH_2}$ Acetylharnstoff,

$CO<^{NH.C_2H_3O}_{NH.C_2H_3O}$ Diacetylharnstoff etc.

$CO<^{NH.C_2H_3O}_{NH.CH_3}$ Acetylmethylharnstoff.

Es können demnach die 4H des Harnstoffs zum Theil durch Alkoholreste, zum Theil durch Säurereste ersetzt sein. Endlich können aber auch 2H des Harnstoffs durch ein zweiwerthiges Radical ausgetauscht sein, z. B.:

$CO<^{NH}_{NH}>CH_2$ Methylenharnstoff etc.

Die substituirten Harnstoffe können dargestellt werden:

1) Durch Erhitzen von Harnstoff mit Aminbasen, mit Säurechloriden und Säureanhydriden;

2) Durch Kochen von cyansaurem Kalium mit den schwefelsauren Salzen der Aminbasen.

3) Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aminbasen.

Vom Harnstoff leiten sich ferner folgende Verbindungen ab:

Allophansäure $CO<^{NH.COOH}_{NH_2} = C_2H_4N_2O_3$, und

Biuret $CO<^{NH-CO-NH_2}_{NH_2} = C_2H_5N_3O_2$ (s. oben).

Die Aether der Allophansäure entstehen, wenn Cyansäuregas in einen Alkohol geleitet wird, z. B.:

$2\,CONH + CH_4O = C_3H_6N_2O_3 = CO<^{NH_2}_{NH-COOCH_3}$.

Sulfocarbaminsäure $CS(SH)(NH_2)$ entsprechend der Carbaminsäure $CO(OH)(NH_2)$. Die freie Säure ist sehr unbeständig. Das Ammoniumsalz wird durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisches Ammoniak erhalten.

Sulfocarbamid, geschwefelter Harnstoff, Thioharnstoff, $CS<^{NH_2}_{NH_2}$, entsprechend dem Harnstoff $CO<^{NH_2}_{NH_2}$, wird aus sulfocyansaurem Ammonium dargestellt.

Seine Bildung entspricht ganz der des Harnstoffs aus cyansaurem Ammonium:

$CON(NH_4)$ setzt sich um zu $CO(NH_2)_2$
cyans. Amm. Harnstoff

$CSN(NH_4)$ setzt sich um zu $CS(NH_2)_2$
sulfocyans. Ammonium Schwefelharnstoff

Trockenes Ammoniumsulfocyanat wird längere Zeit im Oelbade auf ca. 140° erhitzt, wobei es sich stets nur zum Theil in Sulfoharnstoff umwandelt. Der Schwefelharnstoff krystallisirt in langen farblosen, bei 149° schmelzenden Nadeln oder Prismen. Er verbindet sich wie Harnstoff mit Säuren.

Wie wir den Sulfoharnstoff vom Harnstoff selbst dadurch ableiten, dass wir uns den Sauerstoff desselben durch Schwefel ersetzt denken, so können wir noch einen zu dieser Gruppe gehörenden Stoff vom Harnstoff in der Weise herleiten, dass wir den Sauerstoff durch den zweiwerthigen Ammoniakrest, die Imidgruppe NH, ausgetauscht uns vorstellen:

$$CO<^{NH_2}_{NH_2} \qquad C(NH)<^{NH_2}_{NH_2}$$

Imidoharnstoff.

Guanidin, Imidoharnstoff, $C(NH)<^{NH_2}_{NH_2} = CN_3H_5$.

Das Guanidin ist zuerst durch Zersetzung des Guanins erhalten worden. Es entsteht aus Cyanamid (s. später) und Salmiak:

$$CNNH_2 + NH_4Cl = C(NH)<^{NH_2}_{NH_2} . HCl.$$

Cyanamid.

Diese Bildungsweise beruht auf einer ähnlichen Umlagerung der Atome, wie die des Harnstoffs:

$CONH + NH_3$ giebt $CO(NH_2)_2$
Cyansäure Harnstoff

$C(NH)NH + NH_3$ giebt $C(NH)(NH_2)_2$
Cyanamid Guanidin.

Es kann ferner durch Einwirkung von Jodcyan CNJ auf Ammoniak erhalten werden, wobei die Reaction in zwei Phasen verläuft:

$$CNJ + NH_3 = CNNH_2 + HJ,$$

Jodcyan Cyanamid

$$CNNH_2 + NH_3 = C(NH)(NH_2)_2$$

Cyanamid.

Dargestellt wird es durch Erhitzen des sulfocyansauren Ammoniums auf 170—180°.

Zuerst verwandelt sich das sulfocyansaure Ammonium in Thioharnstoff (s. oben), dieses spaltet H_2S ab und geht in Cyanamid

über, welches seinerseits mit sulfocyansaurem Ammonium zu sulfocyansaurem Guanidin sich umlagert:

$$1)\ \underset{\text{sulfocyans. Ammonium}}{CSN.NH_4} = \underset{\text{Sulfoharnstoff}}{CS(NH_2)_2}$$

$$2)\ CS(NH_2)_2 = H_2S + \underset{\text{Cyanamid}}{C(NH)NH}$$

$$3)\ C(NH)NH + NH_3.HCSN = \underset{\text{sulfocyans. Guanidin.}}{CNH(NH_2)_2,\ HCSN}$$

Das Guanidin ist ein farbloser, leicht löslicher, krystallisirender Körper von stark basischen Eigenschaften, der Kohlensäure aus der Luft anzieht. Das salpetersaure Salz $CH_5N_3.HNO_3$ ist schwer löslich.

Imide.

Von den der ersten Kohlenstoffreihe angehörenden Imiden ist das einfachste, das Methylenimid $CH_2.NH$, nicht bekannt. Dieses Methylenimid würde dem Methylaldehyd CH_2O an die Seite zu stellen sein, statt des zweiwerthigen Sauerstoffatoms des Aldehyds ist in ihm das zweiwerthige Radical NH enthalten. So wäre in gleicher Weise von der Ameisensäure CHOOH eine Imidoverbindung herzuleiten CH(NH)OH, eine solche Verbindung ist jedoch auch nicht bekannt, und zwar, weil sie bei versuchter Darstellung sofort sich umsetzt in $CHONH_2$, d. h. Formamid. Beständiger jedoch sind die Aether einer solchen Imidoameisensäure, z. B. $CH(NH)OCH_3$. Diese Aether sind basische Verbindungen, welche sich mit Säuren zu Salzen vereinigen. Ihre Salze aber werden durch Wasser sehr schnell zersetzt, indem sich Ammoniumsalz und der Ameisensäureäther bildet, z. B. $CH(NH).OCH_3.HCl + H_2O = CHO.OCH_3 + NH_3.HCl$.

Die Salze der Imidoameisensäureäther oder Formimidoäther entstehen leicht durch Einwirkung wasserfreier Säuren auf ein Gemisch eines Alkohols mit dem Nitril der Ameisensäure, indem eine Vereinigung der drei Verbindungen erfolgt:

$$CH{\equiv}N + CH_3OH + HCl = CH{<}^{NH.HCl}_{OCH_3}.$$

Aus den Salzen können dann die freien Imidoäther durch Kalioder Natronlauge gewonnen werden.

Lässt man den salzsauren Formimidomethyläther mit Ammoniak (in alkoholischer Lösung) zusammenstehen, so erleidet derselbe die gleiche Veränderung, wie der Ameisensäureäther. Wie wir S. 50 gesehen haben, verwandelt sich der letztere durch Ammoniak in Formamid:

$$CHO.OCH_3 + NH_3 = CHO.NH_2 + CH_3OH,$$

ebenso verwandelt sich der salzsaure Formimidoäther in salzsaures Formimidoamid, salzsaures Formamidin:

$$CH(NH).OCH_3.HCl + NH_3 = CH(NH)NH_2.HCl + CH_3OH.$$

Das salzsaure Formamidin ist ein in Alkohol sehr leicht lösliches, an der Luft schnell zerfliessliches Salz. Das freie Formamidin ist nicht darstellbar, weil es sich sofort unter Ammoniakabspaltung zersetzt.

Das Imid, welches von der Kohlensäure COO sich ableitet, das Carbimid CONH, werden wir später S. 65 kennen lernen.

Nitrile.

Wichtiger als die vom Grubengas sich herleitenden Imide ist das Nitril, CH≡N nebst seinen Derivaten. In demselben ist der Wasserstoff leicht durch Metalle austauschbar, es besitzt also das Nitril saure Eigenschaften. Da man es zuerst aus dem »Berliner Blau» dargestellt hat, hat man ihm den Namen Blausäure gegeben, wie man HCl, welches aus dem Kochsalz dargestellt wird, als »Salzsäure» bezeichnet hat. Man hat aber noch weiter das CHN oder HCN dem HCl an die Seite gestellt, weil das H nicht nur durch Metalle, sondern auch durch Radicale leicht ersetzbar ist, hat der Atomgruppe CN den von κυάνεος (blau) hergeleiteten Namen Cyan gegeben, schreibt sie häufig Cy und bezeichnet die Verbindungen, welche die Gruppe CN enthalten, als Cyanverbindungen, und die Säure HCN selbst als Cyanwasserstoffsäure.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure (*Acidum hydrocyanatum*), CNH oder CyH. Die Blausäure in freiem Zustande kommt in der Natur nicht vor. Sie ist das Zersetzungsproduct einiger hoch constituirter Verbindungen, welche in den bitteren Mandeln, den Kernen der Kirschen und Pfirsichen, den Blüthen und Blättern der Amygdaleen etc. vorkommen.

Die Kaliumverbindung CNK bildet sich aus den drei Elementen, wenn dieselben in sehr hoher Temperatur zusammentreffen; die Ammoniumverbindung, wenn Ammoniak über glühende Kohlen geleitet wird. Die Blausäure kann also aus unorganischen Stoffen gebildet werden. Ihre Ammoniumverbindung entsteht ferner beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium:

$$2\,CHO_2(NH_4) = CN(NH_4) + CO + 3\,H_2O.$$

Ferner bildet sich Cyannatrium, wenn stickstoffhaltige orga-

nische Stoffe mit Natrium erhitzt werden. (Qualitative Reaction auf Stickstoff.)

Endlich entsteht die Ammoniumverbindung der Blausäure, wenn Chloroformdampf und Ammoniakgas gemeinschaftlich durch ein auf 300° erhitztes Rohr geleitet werden:

$$CHCl_3 + 5\,NH_3 = \underset{\text{Cyanammonium.}}{CN(NH_4)} + 3\,NH_4Cl$$

Wird jedoch zu einer Mischung von Chloroform und alkoholischem Ammoniak Kaliumhydrat gesetzt, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaction die Kaliumverbindung der Blausäure neben Kaliumchlorid (s. S. 19).

$$CHCl_3 + NH_3 + 4\,KHO = \underset{\text{Cyankalium.}}{CNK} + 3\,KCl + 4\,H_2O.$$

Die Blausäure wird dargestellt aus dem gelben Blutlaugensalz (einer complicirten Cyanverbindung von der Formel $K_4Fe(CN)_6$) und verdünnter Schwefelsäure. 10 Theile Blutlaugensalz werden mit 7 Th. Schwefelsäure und 15—20 Th. Wasser der Destillation unterworfen. Man erhält eine mit Wasser verdünnte Blausäure, die durch Chlorcalcium vom Wasser befreit werden kann.

Die Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 27° siedet, bei — 15° erstarrt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist und angezündet mit blauer Flamme brennt. Sie ist äusserst giftig. In verdünntem Zustand verursacht ihr Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert, unangenehmes Kratzen im Schlunde und Schwindel. Sie zersetzt sich beim Aufbewahren nach kurzer Zeit, besser hält sich ihre Lösung in Wasser und namentlich dann, wenn ein Tropfen Schwefelsäure oder ein Stückchen Phosphor zur Lösung hinzugesetzt wird. Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffgas verbindet sie sich zu weissen, festen Verbindungen.

Man prüft eine Substanz auf Blausäure (qualitativ), indem man sie mit Natronlauge versetzt, dann Eisensulfatlösung hinzufügt und etwas erwärmt. Alsdann setzt man noch einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und säuert mit Salzsäure an. War Blausäure vorhanden, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Berliner Blau (s. später).

Den Gehalt einer verdünnten Blausäure (die officinelle soll ca. 2 Proc. enthalten) an wasserfreier Säure bestimmt man entweder dadurch, dass man überschüssige Silbernitratlösung hinzusetzt und den entstandenen weissen Niederschlag (Cyansilber) nach dem Auswaschen und Trocknen wägt, oder indem man die Säure mit Kalilauge und etwas Kochsalz versetzt und von einer Silbernitratlösung, deren Gehalt an Silbersalz genau bekannt ist, so lange hinzufügt, bis ein Tropfen derselben einen bleibenden, d. h. nach dem Um-

schütteln nicht wieder verschwindenden Niederschlag hervorruft. In diesem Falle bildet sich nämlich zuerst ein leicht lösliches Doppelsalz, Cyansilber-Cyankalium AgCy + KCy, welches durch Silbernitrat zersetzt das unlösliche Cyansilber liefert. Man setzt demnach von der Silbernitratlösung so lange hinzu, bis diese Zersetzung eben beginnt. Folglich zeigt jedes Molecül verbrauchten Silbersalzes ($AgNO_3 = 170$) zwei Molecüle Blausäure ($2\,HCN = 2 \times 27 = 54$) an:

$$AgNO_3 + 2KCN = AgCN . KCN + KNO_3.$$

Obwohl die Blausäure Lakmuspapier kaum röthet, ist sie doch eine ausgesprochene Säure, ihr Wasserstoff tauscht sich leicht gegen Metalle aus. Die wichtigsten Salze sind:

Kaliumcyanid, Cyankalium, KCN oder KCy, welches man durch Schmelzen von entwässertem gelbem Blutlaugensalz unter Luftabschluss mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat darstellt.

Ein solches Cyankalium ist nicht rein, enthält kohlensaures und cyansaures Kalium, ist jedoch für die meisten Zwecke verwendbar. Reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in alkoholische Kalilösung, wobei sich das in Alkohol schwer lösliche Cyankalium ausscheidet.

Das Cyankalium krystallisirt in Würfeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, an der Luft zerfliesslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Seine Lösung zersetzt sich schnell, es entsteht ameisensaures Kalium und Ammoniak und eine braune amorphe Masse:

$$CNK + 2H_2O = CHKO_2 + NH_3.$$

Die in der Luft enthaltene Kohlensäure macht aus dem Cyankalium die Blausäure frei, daher riecht das Cyankalium stets nach Blausäure. In trockenem Zustande ist es gegen Hitze, wenn der Sauerstoff der Luft nicht hinzutreten kann, sehr beständig, kann geschmolzen, sogar bei Luftabschluss verflüchtigt werden; bei Gegenwart von Luft aber, schneller durch Metalloxyde, wird es beim Erhitzen in cyansaures Kalium umgewandelt ($CNK + O = CNOK$), mit Schwefel oder Schwefelmetallen erhitzt, giebt es Sulfocyankalium: $CNK + S = CNSK$. Durch sein Bestreben, Sauerstoff aufzunehmen, ist es ein starkes Reductionsmittel. (Es findet in den Gewerben vielfach Anwendung.)

C y a n a m m o n i u m $CN(NH_4)$ wird aus dem Cyankalium mittelst Chlorammonium dargestellt. Es sublimirt bei 36° und ist äusserst giftig.

Cyanquecksilber $Hg(CN)_2$ wird durch Auflösen von gefälltem Quecksilberoxyd in warmer verdünnter Blausäure erhalten und krystallisirt in farblosen Prismen, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind und beim Erhitzen in Quecksilber und in Cyan (und Paracyan) zerfallen.

Cyansilber CNAg. Durch Fällen von Cyankalium mittelst Sibernitrat darstellbar, ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, löst sich aber in überschüssigem Cyankalium und bildet damit eine schön krystallisirende Doppelverbindung CNAgCNK*). Man benutzt dieses Doppelsalz zur galvanischen Versilberung, wie das Cyandoppelsalz des Goldes zur Vergoldung, das des Nickels zur Vernickelung. (Vergl. auch oben „Bestimmung der Blausäure".)

Kocht man eine Lösung von Kaliumcyanid mit einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. mit Eisensulfatlösung, so entsteht eine eigenthümliche Verbindung von Eisencyanür und Kaliumcyanid $Fe(CN)_2 + 4KCN$. Diese Verbindung ist kein Doppelsalz der beiden Cyanide, sie wird durch Angriffsmittel nicht in der Weise zerlegt, dass das Eisencyanür sich vom Kaliumcyanid trennt, sondern alle sechs Cyangruppen sind innig unter einander und mit dem Eisen verbunden und bilden einen Atomcomplex, welcher noch 4 freie Affinitäten besitzt, die in unserem Falle durch 4K gesättigt sind. Das Kalium dieser Verbindung kann leicht gegen andere Metalle ausgetauscht werden, es kann auch durch Wasserstoff ersetzt werden, wodurch eine durch alle ihre Eigenschaften als Säure sich charakterisirende Verbindung resultirt.

Die vierwerthige Gruppe $Fe(CN)_6{}^{VI}$ hat man Ferrocyan genannt und sie der Abkürzung wegen wohl auch Cfy geschrieben.

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, *Kalium ferrocyanatum flavum*, $K_4Fe(CN)_6$ oder K_4Cfy, bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Cyanverbindungen. Seine Entstehung aus dem Cyankalium ist oben angegeben.

Man bereitet es im Grossen, indem man rohes Kaliumcarbonat (Pottasche) mit thierischen Abfällen (Horn, Leder, Blut etc.) und Eisenabfällen in eisernen Gefässen zusammenschmelzt, die erkaltete Schmelze auslaugt und die Lauge krystallisiren lässt. Durch das Schmelzen der genannten Stoffe wird vorerst durch den Koh-

*) Die sogenannten Schwermetalle bilden in gleicher Weise unlösliche Cyanide, aber lösliche Doppelcyanide. Nur das Cyanquecksilber ist löslich.

lenstoff- und Stickstoffgehalt der thierischen Abfälle Cyankalium und durch den Schwefelgehalt derselben Schwefeleisen gebildet und diese durch das Auflösen in Wasser in gelbes Blutlaugensalz und Schwefelkalium umgewandelt:

$$FeS + 6KCN = K_4Fe(CN)_6 + K_2S.$$

Das Ferrocyankalium krystallisirt in gelben quadratischen Prismen mit 3 Molecülen Wasser; $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, ist luftbeständig, in 4 Theilen Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Es ist nicht giftig. Es verliert bei 100° langsam seinen Wassergehalt und wird weiss, gewinnt aber darauf, an der Luft liegend, nach und nach sein Krystallwasser und seine Farbe wieder. Bei einer der Rothgluth nahen Temperatur schmilzt es und zersetzt sich in Cyankalium, Kohle, Eisen und Sticktoff:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + 2C + Fe + N_2.$$

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich unter Entwickelung von Kohlenoxyd:

$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO.$$

Mit verdünnter Schwefelsäure dagegen erhitzt, liefert es Blausäure (neben einer unlöslichen Verbindung, Ferrocyaneisenkalium):

$$2K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + K_2Fe_2(CN)_6 + 6CNH.$$

Im ersteren Falle wird die sich bildende Blausäure im Entstehungsmoment in Kohlenoxyd und Ammoniak zerlegt:

$$CHN + H_2O = CO + NH_3.$$

Durch oxydirende Mittel (Chlor in wässeriger Lösung) werden zwei Molecülen Ferrocyankalium zwei Atome Kalium entzogen und Ferricyankalium oder rothes Blutlaugensalz gebildet:

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2KCl + K_6Fe_2(CN)_{12};$$

durch Salpetersäure wird das gelbe Blutlaugensalz in Nitroprussidkalium übergeführt:

$$K_4Fe(CN)_6 + 3HNO_3 = \underset{\text{Nitroprussidkalium.}}{K_2Fe(CN)_5(NO)} + 2KNO_3 + CO_2 + NH_3$$

Durch verdünnte Säuren wird in dem Ferrocyankalium dem Kalium Wasserstoff substituirt und so

Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ gebildet. Sie ist eine starke Säure, in welcher die vier vertretbaren Wasserstoffatome sowohl durch ein und dasselbe Metall, als auch durch verschiedene Metalle ersetzt werden können. Sie bläut sich rasch an der Luft durch Bildung von Berliner Blau (s. unten).

Ferrocyaneisen $(Fe_2)_2[Fe(CN)_6]_3$ Ferrieisencyanür, erhalten aus irgend einem löslichen Ferrocyansalze und Eisenchlorid, **Berliner Blau** genannt:

$$3 K_4FeCy_6 + 2 Fe_2Cl_6 = (Fe_2)_2[Fe(CN)_6]_3 + 12 KCl.$$

Das Berliner Blau ist eine dunkelblaue in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Verbindung, die zur Erkennung des Blutlaugensalzes benutzt wird. Da aber alle Cyanverbindungen leicht in Blutlaugensalz übergeführt werden können (durch Kochen mit Kaliumhydrat und Eisensulfat), so wird die Erzeugung des Berliner Blau als Erkennungsmittel des Cyans in seinen Verbindungen überhaupt benutzt.

Mit Eisenoxydulsalzen geben lösliche Ferrocyanverbindungen einen weissen Niederschlag, der an der Luft (durch Oxydation) sich rasch bläut.

Mit Kupfersalzen geben dieselben einen rothbraunen, ebenfalls charakteristischen Niederschlag: Ferrocyankupfer $Cu_2Fe(CN)_6$.

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, $K_6Fe_2Cy_{12}$. Durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung des gelben Blutlaugensalzes zu erhalten. Tiefrothe, krystallisirende Verbindung, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt mit Eisenoxydulsalzen einen dem Berliner Blau sehr ähnlichen tiefblauen Niederschlag.

Eisenoxydsalze geben keine Fällung, werden aber braun gefärbt.

Durch Säuren entsteht aus dem Ferricyankalium die Ferricyanwasserstoffsäure, $H_6Fe_2Cy_{12}$. Bräunliche, zerfliessliche Nadeln, die sich an der Luft sehr schnell bläuen.

Nitroprussidverbindungen werden, wie oben erwähnt, aus den Ferrocyanverbindungen durch Salpetersäure erhalten. Am wichtigsten ist das Nitroprussidnatrium $Na_2FeCy_5(NO)$, welches in schönen rubinrothen, rhombischen Krystallen krystallisirt. Alle löslichen Nitroprussidverbindungen sind ein empfindliches Reagens auf Schwefel in seinen löslichen Verbindungen. Auch die verdünntesten Lösungen der Metallsulfide werden durch Nitroprussidnatrium purpurroth gefärbt. Die Farbe verschwindet aber schnell.

Entsprechend den Blutlaugensalzen giebt es eine Reihe von Verbindungen, in welchen das Eisen durch Mangan, Chrom und Kobalt ersetzt ist.

So sind bekannt Manganocyankalium $K_4MnCy_6 + 3 H_2O$, tiefblaue quadratische Tafeln, und Manganicyankalium $K_6Mn_2Cy_{12}$, tiefrothe rhombische Prismen, beide Salze ziemlich leicht

zersetzbar. Ferner Chromicyankalium $K_6Cr_2Cy_{12}$, hellgelbe Prismen, ebenfalls leicht zersetzbar. Am beständigsten sind noch die Cobalticyanverbindungen, von denen wir das Cobalticyankalium $K_6Co_2Cy_{12}$, gelbe Prismen, und die Cobalticyanwasserstoffsäure $H_6Co_2Cy_{12}$, weisse, faserige Krystalle, hervorheben.

In der Cyanwasserstoffsäure CNH kann das H nicht nur durch Metalle ersetzt werden, sondern auch durch die Halogene: Chlor, Brom, Jod.

Chlorcyan, CNCl. Es giebt zwei Modificationen des Chlorcyans, eine flüssige und eine feste. Sie unterscheiden sich von einander durch die Grösse ihres Molecüls, die flüssige besitzt das Molecül CNCl, die feste ein dreimal so grosses: $C_3N_3Cl_3$.

Einfach Chlorcyan, Cyanchlorid, CNCl, wird erhalten, wenn man Chlor auf Cyanquecksilber in der Kälte (—7°) einwirken lässt. Farblose bei + 15° siedende Flüssigkeit. In reinem Zustande aufbewahrt, hält es sich lange unverändert, in unreinem Zustande geht es bald in festes Chlorcyan über.

Dreifach Chlorcyan, Cyanurchlorid, $C_3N_3Cl_3$. Aus dem vorigen oder durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure in directem Sonnenlichte zu erhalten. Es krystallisirt in bei 145° schmelzenden, bei 190° siedenden Nadeln oder Blättchen und ist sehr giftig.

Cyanquecksilber mit Brom behandelt giebt Bromcyan, CNBr; bei 150° siedender, in langen Nadeln krystallisirender Körper.

Durch Jod entsteht aus Cyanquecksilber Jodcyan, CNJ, feine weisse Nadeln, die bei 45° sublimiren, einen durchdringenden Geruch besitzen und giftig sind.

Das Chlor, das Brom und das Jod in diesen Cyanverbindungen tauschen sich sehr leicht gegen andere einwerthige Atomgruppen aus:

$$2KHO + CNCl = KCl + \underset{\text{cyansaures Kalium}}{CN(OK)} + H_2O$$

$$2NH_3 + CNCl = NH_4Cl + \underset{\text{Cyanamid.}}{CN(NH_2)} \text{ etc.}$$

Das H der Blausäure kann aber auch durch Alkoholreste vertreten werden, so dass Cyanäther entstehen. Allein ein Unterschied in der Bindung der Atome der Blausäure untereinander, welcher in den bis jetzt betrachteten Verbindungen des Cyans noch nicht hervorgetreten ist, muss hier erörtert werden.

Wenn wir nämlich, wie es oben bei den Imiden geschehen ist, zur Erleichterung des Verständnisses die Stickstoffverbindungen mit den Sauerstoffverbindungen vergleichen,

so können wir nach den bisherigen Erörterungen die Blausäure als Ameisensäure betrachten, in welcher das OOH durch N ausgetauscht ist: $CH\lessgtr^{O}_{OH}$ ist Ameisensäure, $CH\lessgtr N$ ist Blausäure.

Allein wir können uns eine mit der Blausäure gleichzusammengesetzte Verbindung denken, welche durch Austausch des O im Kohlenoxyd durch NH entstanden wäre, aus $C=O$ wird $C=NH$, also das dem Kohlenoxyde entsprechende Imid.

Ob die Blausäure selbst thatsächlich das Nitril der Ameisensäure $H-C\equiv N$, oder das Imid des Kohlenoxyds $C=N-H$ ist, wissen wir nicht, wahrscheinlich ist es, dass sie bei der leichten Beweglichkeit der drei sie zusammensetzenden Atome sowohl als Nitril wie als Imid reagirt. Sobald wir jedoch das H der Blausäure durch organische Radicale ersetzen, können wir je zwei isomere Verbindungen erhalten, bei welchen in der einen der Kohlenstoff des Radicals an den Kohlenstoff, in der anderen an den Stickstoff der Cyangruppe gebunden ist:

aus $H-C\equiv N$ entsteht $H_3C-C\equiv N$
aus $H-N=C$ entsteht $H_3C-N=C$.

Man bezeichnet die erste Klasse von Verbindungen als Nitrile oder Cyanide, z. B. H_3C-CN als Acetonitril (Nitril der Essigsäure) oder Methylcyanid, die zweite Klasse als Carbylamine oder Isocyanide, z. B. H_3C-NC Methylcarbylamin oder Methylisocyanid.

Cyanmethyl $H_3C-C\equiv N = C_2H_3N$. (Der Kohlenstoff des CH_3 ist mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden.) Es wird durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium, oder durch Digestion von Methyljodid mit Cyankalium dargestellt: $CH_3J + KCN = CH_3CN + KJ$.

Es ist eine bei 82° siedende, ätherisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in Essigsäure und Ammoniak:

$$H_3C-CN + KHO + H_2O = \underset{\text{essigsaures Kalium.}}{H_3C-CO_2K} + NH_3.$$

Es wird auch durch Destillation von Acetamid (siehe unter Essigsäure) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten. Phosphorsäureanhydrid entzieht nämlich dem Acetamid ein Molecül Wasser:

$$\underset{\text{Acetamid}}{C_2H_3ONH_2} - H_2O = \underset{\text{Cyanmethyl.}}{C_2H_3N}$$

Es wird deshalb auch Acetonitril genannt. Durch die Einwirkung von Natrium entsteht aus ihm das polymere Cyanurmethyl, Kyanmethin, $(CH_3.CN)_3$, welches ein bei 180° schmelzender basischer Körper ist.

Isomeres Cyanmethyl, Methylcarbylamin H_3C^-NC. (Der Kohlenstoff des CH ist mit dem Stickstoff des Cyans verbunden.) Es wird durch Digestion von Jodmethyl (1 Mol.) mit Cyansilber (2 Mol.) dargestellt. Zuerst bildet sich eine Doppelverbindung von Cyanmethyl-Cyansilber, welche durch Cyankalium zerlegt wird; ebenso entsteht es, aber gemengt mit dem vorhergehenden, bei der Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium, endlich durch Digestion von Chloroform mit Methylamin unter Zusatz von Kaliumhydrat:

$$CH_3NH_2 + CHCl_3 = CH_3NC + 3\,HCl.$$

Es ist dies dieselbe Reaction, wie die, nach welcher aus Chloroform und Ammoniak Blausäure entsteht (s. S. 56). Nimmt man statt des Ammoniaks methylirtes Ammoniak (Methylamin), so erhält man statt der Blausäure die methylirte Blausäure (Isocyanmethyl).

Das Isocyanmethyl ist eine bei 59° siedende, höchst unangenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Durch Alkalien wird es kaum angegriffen. Durch Säuren zerfällt es sofort in Methylamin und Ameisensäure:

$$H_3C^-NC + HCl + 2\,H_2O = H_3CNH_2\,.\,HCl + CH_2O_2.$$

Die Blausäure zerfällt bekanntlich durch Aufnahme zweier Mol. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak:

$$HCN + 2\,H_2O = HCOOH + NH_3.$$

Dieselbe Zersetzung erleiden die beiden Cyanmethyle (methylirte Blausäure) durch die Einwirkung von Alkalien und von Säuren, nur dass in dem einen Falle, bei dem Cyanmethyl, methylirte Ameisensäure (Essigsäure) und Ammoniak, im anderen Falle, beim Isocyanmethyl, Ameisensäure und methylirtes Ammoniak (Methylamin) entstehen:

$$\underset{\text{Cyanmethyl}}{H_3C^-CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{H_3C^-COOH} + NH_3,$$

$$\underset{\text{Isocyanmethyl}}{H_3C^-NC} + 2\,H_2O = \underset{\text{Methylamin}}{H_3C^-NH_2} + \underset{\text{Ameisens.}}{CHOOH}$$

weil beim Cyanmethyl das Methyl mit dem Kohlenstoff, beim Isocyanmethyl das Methyl mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist und verbunden bleibt.

Alle Cyanide werden durch Kochen mit Alkalien oder Säuren unter Aufnahme der Elemente von zwei Mol. Wasser zersetzt, und zwar die eigentlichen Cya-

nide in die Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt und Ammoniak, die Isocyanide in Aminbasen und Ameisensäure.

Cyansäureverbindungen.

Es giebt eine grosse Zahl von Verbindungen, welche von den Cyanverbindungen sich durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterscheiden, z. B. KCN, KCNO; CH_3CN, CH_3CNO. Man bezeichnet dieselben mit dem gemeinschaftlichen Namen Cyansäureverbindungen. Aber wenn wir die beiden oben S. 62 erwähnten Verbindungen HCN und deren Derivate mit noch einem Atom Sauerstoff vereinigt uns denken, so erhalten wir wiederum zwei Verbindungsreihen. Aus dem Nitril der Ameisensäure $H-C\equiv N$ würde durch die erfolgende Oxydation $HO-C\equiv N$ entstehen, d. h. der Wasserstoff in Hydroxyl umgewandelt werden, gerade so wie bei der Oxydation der Ameisensäure (H . COOH) zu Kohlensäure (HO . COOH). Die von der Säure $HO-C\equiv N$ durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metalle oder Radicale sich herleitenden Verbindungen müssen naturgemäss als die wahren Cyansäureverbindungen aufgefasst werden.

Dagegen müsste aus dem Imid des Kohlenoxyds $C=N-H$ durch Hinzutreten von Sauerstoff das Imid der Kohlensäure $O=C=N-H$ entstehen, gerade so wie das Kohlenoxyd selbst zu Kohlensäure sich oxydirt (aus $C=O$ entsteht $O=C=O$ $= CO_2$). Die von der Säure $O=C=N-H$ sich herleitenden Verbindungen werden als Isocyansäureverbindungen bezeichnet.

Jedoch kennen wir auch hier wieder nur eine Cyansäure, ebenso nur eine Reihe von cyansauren Salzen, dagegen die beiden Reihen von Cyansäureäthern. Die eigentlichen Cyansäureäther sind sehr unbeständige Körper, während die Isocyansäureäther beständiger und auch schon seit längerer Zeit als die anderen bekannt sind.

Cyansäure, CONH. Ein unter 0^0 sich verdichtendes Gas von stechendem Geruch, das mit Wasser sich schnell zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt:

$$CONH + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Sie verwandelt sich sehr leicht in eine polymere, feste porcellanartige Masse: Cyamelid. Man stellt sie dar durch Erhitzen der

Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$, welche ein dreimal so grosses Moleculargewicht besitzt, als die Cyansäure. Die Cyanursäure erhält man durch Einwirkung von Wasser auf festes Chlorcyan:

$$C_3N_3Cl_3 + 3H_2O = C_3N_3O_3H_3 + 3HCl,$$

ferner durch Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Harnstoffs auf 150°:

$$3CON_2H_4 = C_3O_3N_3H_3 + 3NH_3.$$

Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

Die Cyansäure ist eine einbasische, die Cyanursäure eine dreibasische Säure, welche mit den Metallhydraten drei Reihen von Salzen bildet.

Cyansaures Kalium, Kaliumcyanat, CONK. Wird durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige, Pb_3O_4, erhalten, krystallisirt in dicken kurzen Nadeln oder Blättchen und wird durch Wasser leicht in Kaliumcarbonat und Ammoniak zersetzt:

$$CONK + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3.$$

Cyansaures Ammonium, $CON(NH_4)$, durch Zusammenleiten von Cyansäuregas und Ammoniakgas erhalten, setzt sich beim Kochen mit Wasser in Harnstoff um:

$$CON(NH_4) = CO<^{NH_2}_{NH_2}.$$

Cyansäuremethyläther, $CNO(CH_3)$, durch Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorcyan darstellbar:

$$CNCl + CH_3ONa = CNOCH_3 + NaCl.$$

Isocyansäure-Methyläther, $CON(CH_3)$ entsteht neben Cyanursäuremethyläther durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit cyansaurem Kalium und ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizendem Geruch. Mit Ammoniak liefert er Methylharnstoff:

$$CON(CH_3) + NH_3 = CO<^{NH(CH_3)}_{NH_2},$$

mit Kalilauge gekocht, Methylamin und Kaliumcarbonat:

$$CON(CH_3) + 2KHO = K_2CO_3 + CH_3NH_2.$$

Cyanursäuremethyläther, $C_3N_3(OCH_3)_3$, polymer mit Cyansäuremethyläther, bildet sich beim Stehenlassen des flüssigen Cyansäuremethyläthers und ist eine bei 132° schmelzende Substanz, die bei 170° in den Isocyanursäuremethyläther sich umwandelt.

Isocyanursäuremethyläther, $C_3O_3(NCH_3)_3$, polymer mit Isocyansäuremethyläther. Weisse krystallisirende Verbindung, bei 175° schmelzend, bei 295° siedend. Liefert beim Kochen mit Kali ebenfalls Methylamin.

Entsprechend den zwei Reihen Cyansäureverbindungen giebt es zwei Reihen von Verbindungen, in welchen der Sauerstoff jener durch Schwefel vertreten ist, die Sulfocyan- und Isosulfocyansäureverbindungen. Aber auch unter den Sulfocyanverbindungen ist nur eine Säure und nur eine Reihe von Salzen bekannt.

Sulfocyansäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, CSNH, ölige, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sehr leicht in Blausäure und Persulfocyansäure $C_2N_2H_2S_3$ zerfällt.

Sulfocyanursäure $C_3N_3S_3H_3$ entsteht beim Erhitzen von Cyanurchlorid mit Natriumsulfid: $C_3N_3Cl_3 + 3Na_2S + C_3N_3S_3Na_3 + 3NaCl$, und ist ein gelbes, in Wasser kaum lösliches Krystallpulver, welches wie die Cyanursäure eine dreibasische Säure ist.

Sulfocyankalium, Rhodankalium, CSNK, wird durch Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Schwefel erhalten. Es krystallisirt in dem Salpeter ähnlichen Säulen, ist zerfliesslich und in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung sehr leicht löslich. Mit Eisenchloridlösung selbst in verdünntester Lösung zusammengebracht färbt es sich roth.

Sulfocyanammonium, Rhodanammonium, $CSN(NH_4)$, wird aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak dargestellt:

$$CS_2 + 2NH_3 = CSN(NH_4) + H_2S.$$

Farblose, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Im Oelbad auf 140° erhitzt, setzt es sich zum Theil in Schwefelharnstoff um:

$$CSN(NH_4) = CS\langle^{NH_2}_{NH_2},$$

beim Erhitzen auf 180° dagegen in sulfocyansaures Guanidin (s. S. 54).

Von den Aethern der Sulfocyansäure heissen diejenigen, welche den Cyansäureäthern entsprechen, Sulfocyansäureäther, die den Isocyansäureäthern entsprechenden heissen Senföle.

Sulfocyansäure-Methyläther, $CN(SCH_3)$, aus methylschwefelsaurem Kalium oder Methyljodid und Sulfocyankalium darstellbar. Farblose, lauchartig riechende, bei 133⁰ siedende Flüssigkeit. Wasserstoff im Status nascens verwandelt ihn in Blausäure und Methylmercaptan:

$$CNSCH_3 + H_2 = CHN + CH_3SH.$$

Beim Erhitzen mit einer geringen Menge Salzsäure auf 180⁰ geht er zum Theil in den polymeren Sulfocyanursäure-Methyläther $(CN.SCH_3)_3$ über, welcher bei 188⁰ schmelzende Krystalle bildet, während ein anderer Theil in das isomere Methylsenföl sich umwandelt.

Methylsenföl, $CS(NCH_3)$. Aus dem Methylaminsalz der Methylsulfocarbaminsäure (erhalten durch Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff und Methylamin $CS{<}^{SH(CH_5N)}_{NH(CH_3)}$) und Quecksilberchlorid dargestellt:

$$CS{<}^{SH(CH_5N)}_{NH(CH_3)} + HgCl_2 = CSN(CH_3) + HgS$$
$$+ CH_5N.HCl + HCl.$$

Weisse, stechend nach Meerrettig riechende, bei 34⁰ schmelzende und bei 119⁰ siedende Krystallmasse.

Wasserstoff im Status nascens verwandelt es in Methylsulfaldehyd und Methylamin:

$$CSNCH_3 + 2H_2 = CH_2S + CH_3NH_2.$$

In der Blausäure kann das H auch noch durch das einwerthige CN vertreten sein, und man erhält alsdann das

Cyan $CN{-}CN$ oder C_2N_2. Es wird durch Erhitzen von Quecksilbercyanid oder Silbercyanid dargestellt, findet sich in den Hochofengasen und wird beim Erhitzen von oxalsaurem Ammonium oder Oxamid mit Phosphorsäureanhydrid gebildet:

$$\underset{\text{oxalsaures Ammonium}}{C_2O_4(NH_4)_2} - 4H_2O = \underset{\text{Cyan}}{C_2N_2}$$

$$\underset{\text{Oxamid.}}{C_2O_2(NH_2)_2} - 2H_2O = C_2N_2$$

Umgekehrt verwandelt sich das Cyangas in wässeriger Lösung allmählich unter Wasseraufnahme in Ammoniumoxalat:

$$C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_4(NH_4)_2.$$

Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sich bei —25⁰ zu einer Flüssigkeit condensirt. Es ist entzündlich und brennt mit rother Flamme.

In wässeriger Lösung zersetzt es sich schnell, indem eine braune, amorphe Masse sich ausscheidet, die Azulmsäure $C_4N_4H_4O_2 = 2C_2N_2 + 2H_2O$. Nebenher entstehen kohlensaures, cyansaures und oxalsaures Ammonium.

Beim Erhitzen des Quecksilbercyanids bleibt ein brauner, amorpher Körper zurück, dessen Zusammensetzung gleich der des

Cyans ist, dessen Moleculargrösse aber unbekannt ist, er heisst Paracyan. In der Rothgluth geht er in Cyan über.

Aus Chlorcyan entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak

Cyanamid $CN_2H_2 = CN.NH_2$ oder $C\begin{smallmatrix}/\!\!/ NH \\ \backslash\!\!\backslash NH\end{smallmatrix}$.

$$CNCl + 2NH_3 = CN_2H_2 + NH_4Cl.$$

Es ist ein krystallisirender, bei 40° schmelzender Körper, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. In mit Ammoniak versetzter wässeriger Lösung verwandelt es sich allmählich in Dicyandiamid $(CN)_2(NH_2)_2$, welches in rhombischen, bei 205° schmelzenden Tafeln krystallisirt und durch Säuren in das basische Dicyandiamidin $C_2N_4H_6O$ übergeführt wird. Auf 150° erhitzt, geht jedoch das Cyanamid in das trimoleculare Cyanuramid $C_3N_3(NH_2)_3$ oder Melamin, welches in Octaëdern krystallisirt, über.

Zwischen dem Melamin $(CN)_3(NH_2)_3$ und der Cyanursäure $(CN)_3(OH)_3$ steht das Ammelin $(CN)_3(NH_2)_2OH$, durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Melamin zu erhalten:

$$(CN)_3(NH_2)_3 + KOH = \underset{\text{Ammelinkalium.}}{(CN)_3(NH_2)_2OK} + NH_3.$$

Von den Nitroverbindungen des Grubengases erwähnen wir:

Nitromethan, CH_3NO_2. Es entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodmethyl und ist eine bei 101° siedende Flüssigkeit. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in Methylamin über. Mit Natriumhydrat liefert es Natriumnitromethan CH_2NaNO_2, eine weisse feste Substanz, die durch Brom in Bromnitromethan CH_2BrNO_2, durch salpetrige Säure in Methylnitrolsäure $CH(NO_2)N.OH$ übergeführt wird.

Wird Methylalkohol mit einem Gemenge von Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure destillirt, so entsteht Chlorpikrin oder Nitrochloroform CCl_3NO_2, eine farblose, bei 112° siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit, deren Dampf zu Thränen reizt. Durch nascirenden Wasserstoff wird er ebenfalls in Methylamin übergeführt.

Nitroform $CH(NO_2)_3$ entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Trinitrocyanmethyl. Es krystallisirt in würfelförmigen, unangenehm riechenden und bitter schmeckenden Krystallen, die bei 15° schmelzen und bei raschem Erhitzen heftig explodiren. Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus ihm

Nitrokohlenstoff, $C(NO_2)_4$, eine bei 13° erstarrende, bei 126° siedende, nicht explodirende und nicht entzündliche Flüssigkeit.

In freiem Zustande nicht existirend, aber wegen der technischen Anwendung einiger seiner Salze bemerkenswerth ist das

Nitrocyanmethyl oder die Knallsäure $CN.CH_2NO_2$, deren Quecksilbersalz $CN.CHgNO_2$ entsteht, wenn zu in Salpetersäure gelöstem Quecksilber Alkohol gesetzt wird, und sich in prismatischen, durch Stoss heftig explodirenden Krystallen ausscheidet. (Anwendung zu Zündhütchen.) In ähnlicher Weise kann man auch Knallsilber erhalten. Beim Kochen des Knallquecksilbers mit Chlorkalium oder Chlorammonium entstehen die Salze der Fulminursäure $C_3H_3N_3O_3$, einer der Cyanursäure isomeren Säure.

Ausser dem Nitrocyanmethyl sind noch das Dinitrocyanmethyl $CN.CH(NO_2)_2$ und das Trinitrocyanmethyl $CN.C(NO_2)_3$ bekannt.

Phosphorhaltige Derivate.

Analog den Aminen (s. S. 45 u. f.) sind Verbindungen bekannt, welche statt des dreiwerthigen Stickstoffs das dreiwerthige Phosphoratom enthalten, Phosphine genannt. Sie haben nicht mehr den ausgesprochen basischen Charakter, wie die Amine, d. h. sie verbinden sich nicht mehr so leicht mit Säuren zu Salzen. Hat doch der Phosphorwasserstoff selbst, von welchem sie sich ebenso ableiten, wie die Amine vom Ammoniak, nicht mehr das Bestreben, Salze zu bilden, und das allein leicht darstellbare Salz Phosphoniumjodid PH_4J wird durch Wasser energisch zersetzt in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffsäure. Dagegen zeigen sie in hohem Maasse das Bestreben sich zu oxydiren, wobei natürlich der Phosphor aus dem dreiwerthigen Zustand in den fünfwerthigen übergeht. Die Phosphine entstehen in ähnlicher Reaction wie die Amine. Phosphorwasserstoff wirkt auf die Jodide der Kohlenwasserstoffe und erzeugt die Phosphine:

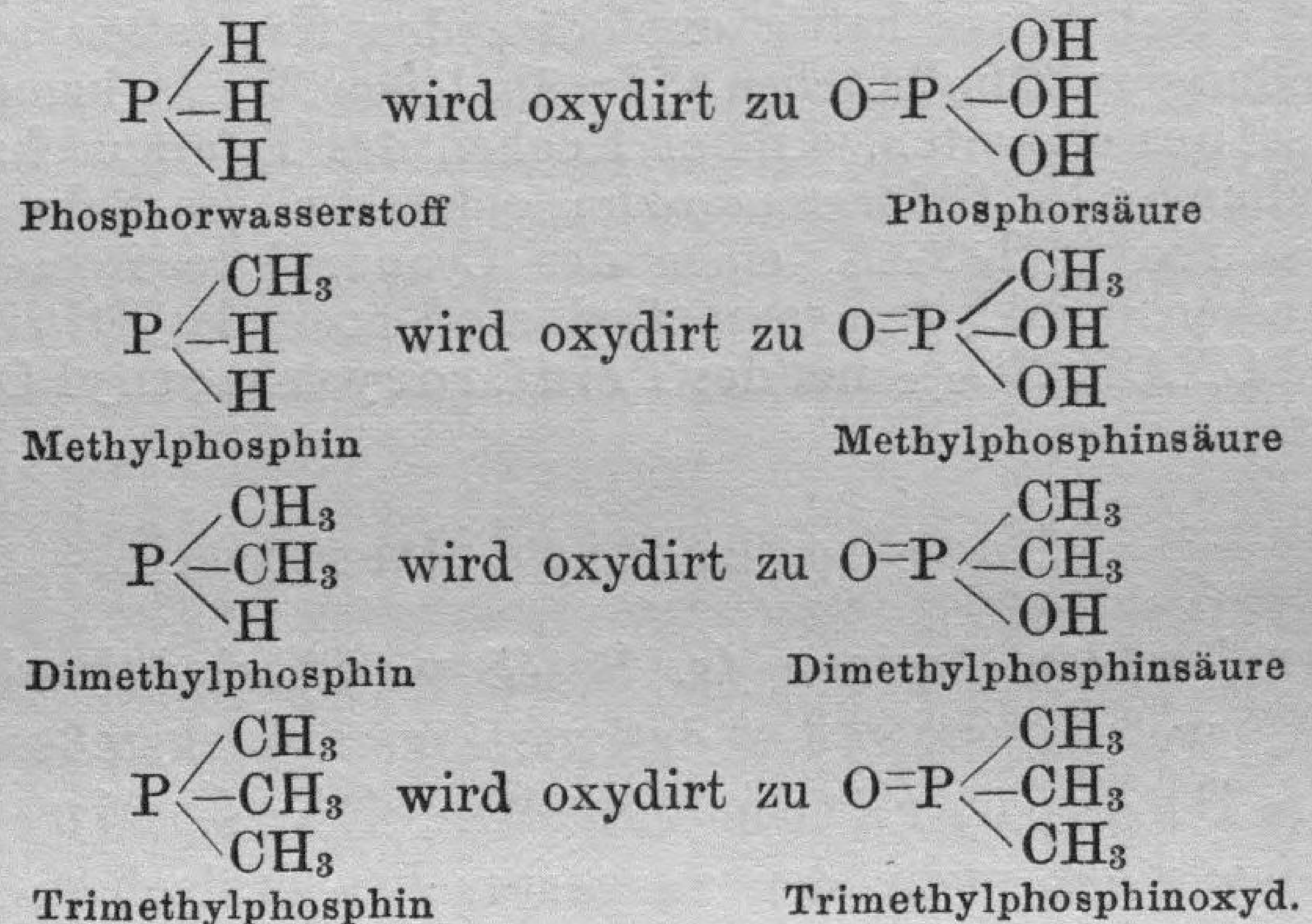
$$CH_3J + PH_3 = CH_3PH_2 . HJ,$$
$$2CH_3J + 2PH_3 = (CH_3)_2PH . HJ + PH_4J.$$

Auch Phosphoniumjodid wirkt auf die Jodide der Kohlenwasserstoffe nach derselben Richtung unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure:

$$CH_3J + PH_4J = CH_3PH_2 . HJ + HJ.$$

Wie oben erwähnt, zeigen die Phosphine das Bestreben sich zu oxydiren, wobei eigenthümliche Derivate der Phosphorsäure entstehen, welche Phosphinsäuren genannt werden. Die Oxydation der Phosphine wird leicht verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass der Phosphorwasserstoff selbst leicht zu Phosphorsäure oxydirt werden kann. Dabei lagert sich ein O mit beiden Affinitäten an das P an (der Phosphor geht aus dem dreiwerthigen Zustand in den fünfwerthigen über), und die drei H gehen in OH über. Bei der Oxydation der Phosphine findet derselbe Vorgang

statt, nur dass die durch Kohlenwasserstoffreste ersetzten H des substituirten PH_3 keiner Oxydation unterliegen, dass nur die noch unvertretenen H in OH verwandelt werden:



Die Oxydation der Phosphine erfolgt demnach ganz in demselben Sinne wie die der Sulfhydrate und Sulfide (vergl. S. 36).

Die Phosphorsäure ist bekanntlich eine dreibasische Säure, die Methylphosphinsäure ist eine zweibasische, die Dimethylphosphinsäure eine einbasische Säure, das Trimethylphosphinoxyd ist keine Säure mehr, weil es kein Hydroxyl enthält.

Die Oxydation geschieht mittelst rauchender Salpetersäure.

Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die an der Luft sich leicht oxydiren und dabei, namentlich beim Erwärmen, von selbst entzünden. Ihre Darstellung sowohl wie ihre Destillation muss daher stets bei Luftausschluss geschehen.

Methylphosphin, CH_3PH_2. Ein bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, höchst unangenehm riechendes Gas, an Phosphorwasserstoff erinnernd. Leitet man es in concentrirte Jodwasserstoffsäure, so erhält man das in weissen Rhomboëdern krystallisirende Methylphosphoniumjodid CH_3PH_2HJ, welches durch Wasser in seine Componenten wieder zersetzt wird. Durch rauchende Salpetersäure wird es in die zweibasische Methylphosphinsäure $CH_3PO(OH)_2$ übergeführt.

Dimethylphosphin, $(CH_3)_2PH$, eine bei 25° siedende, farblose, übelriechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft freiwillig entzündet. Durch rauchende Salpetersäure wird es in die einbasische Dimethylphosphinsäure verwandelt.

Trimethylphosphin, $(CH_3)_3P$. Wird erhalten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Zinkmethyl:

$$2PCl_3 + 3(CH_3)_2Zn = 2(CH_3)_3P + 3ZnCl_2.$$

Farblose, stark lichtbrechende, bei 40° siedende Flüssigkeit. Verbindet sich leicht mit Sauerstoff zu $(CH_3)_3PO$, mit Chlor zu $(CH_3)_3PCl_2$, mit Brom zu $(CH_3)_3PBr_2$, mit Schwefel zu $(CH_3)_3PS$ mit Selen etc.

Das Trimethylphosphin vereinigt sich mit Jodmethyl zu

Tetramethylphosphoniumjodid, $(CH_3)_4PJ$, welches durch Silberoxyd wieder verwandelt wird in

Tetramethylphosphoniumhydrat, $(CH_3)_4POH$.

Eine Vergleichung mit den Aminen lässt die Analogie beider Reihen von Verbindungen klar hervortreten.

Ausserdem ist eine Verbindung bekannt, welcher keine Stickstoffverbindung entspricht, die aber dem Methylhydrazin $(CH_3)_2N{-}NH_2$ analog constituirt ist und vom flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 sich ableitet. das

Phosphordimethyl, $(CH_3)_4P_2$ oder

$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>P{-}P<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei 25° siedet.

Arsenhaltige Derivate.

Von dem gleichfalls drei- und fünfwerthigen Arsen sind das Methylarsin und Dimethylarsin noch nicht bekannt, weil die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Jodmethyl noch nicht untersucht worden ist. Dagegen sind solche Verbindungen bekannt, in denen der Wasserstoff des Arsenwasserstoffs durch Chlor vertreten ist:

Arsenmonomethyldichlorid CH_3AsCl_2, eine bei 133° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Cl_2 vereinigt zu Arsenmonomethyltetrachlorid CH_3AsCl_4;

Arsendimethylchlorid $(CH_3)_2AsCl$, bei ca. 100° siedende Flüssigkeit, aus welcher durch Einwirkung von Chlor Arsendimethyltrichlorid $(CH_3)_2AsCl_3$ entsteht. Ferner

Trimethylarsin $(CH_3)_3As$, bei 120° siedende, farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, welche wie das Trimethylphosphin sich mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel etc. vereinigt. Endlich

Tetramethylarsoniumjodid, $(CH_3)_4AsJ$, und

Tetramethylarsoniumhydrat, $(CH_3)_4AsOH$.

Die wichtigste Arsenverbindung des Methyls ist das

Arsendimethyl, Kakodyl, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>As{-}As<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ oder $(CH_3)_4As_2$. Es wird dargestellt durch Destillation gleicher Theile trockenen Kaliumacetats und Arsenigsäureanhydrids. Es ist eine bei 170° siedende, höchst übel riechende Flüssigkeit, die an der

Luft raucht und sich entzündet. Bei langsamem Sauerstoffzutritt entsteht daraus Kakodyloxyd und Kakodylsäure.

Kakodyloxyd, Alkarsin, $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!As{-}O{-}As\!<\!\!\frac{CH_3}{CH_3}$ oder $(CH_3)_4As_2O$. Das Hauptprodukt der trockenen Destillation von Kaliumacetat mit Arsenigsäureanhydrid. Widerlich riechendes, bei 150° siedendes Oel, das an der Luft nicht raucht, sich aber langsam oxydirt zu

Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure, $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!AsO(OH)$ oder $(CH_3)_2AsO_2H$. Sie krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Prismen, die geruchlos sind und bei 200° schmelzen. Die Kakodylsäure bildet krystallisirende Salze. Sie entspricht der Dimethylphosphinsäure.

Die der Methylphosphinsäure entsprechende Methylarsinsäure, $CH_3AsO(OH)_2$, ist ebenfalls bekannt und durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Arsenmethyldichlorid, CH_3AsCl_2, erhalten worden.

Alle hier erwähnten Arsenverbindungen werden aus dem Kakodyl dargestellt.

Antimonhaltige Derivate.

Die Verbindungen des Methyls mit dem drei- und fünfwerthigen Antimon haben noch mehr ihren basischen Charakter eingebüsst.

Man kennt das

Trimethylstibin, $(CH_3)_3Sb$. Erhalten durch Einwirkung von Antimonkalium, K_3Sb, auf Jodmethyl. Farblose bei 86° siedende Flüssigkeit. Es vereinigt sich mit Methyljodid zu

Tetramethylstiboniumjodid, $(CH_3)_4SbJ$, harte Krystallmasse, welche mit feuchtem Silberoxyd

Tetramethylstiboniumhydrat, $(CH_3)_4SbOH$, liefert. Weisse, zerfliessliche Krystallmasse mit stark basischen Eigenschaften. Ferner ist bekannt

Trimethylstibinjodid, $(CH_3)_3SbJ_2$, durch Digestion von Jodmethyl mit Antimon dargestellt. Schön krystallisirende Verbindung.

In gleicher Weise erhält man aus Jodmethyl und Wismuthkalium das Trimethylbismuthin, $(CH_3)_3Bi$, eine noch nicht näher untersuchte Verbindung. Ferner ist die Methylverbindung des Bors bekannt, das Bormethyl, $(CH_3)_3B$, ein farbloses Gas von scharfem, eigenthümlichem Geruch.

Verbindungen des Methyls mit Metallen.

1) Digerirt man Jodmethyl mit fein gekörntem Zink, so erhält man eine krystallisirte Verbindung, das Methylzinkjodid,

CH_3ZnJ, das bei der Destillation zerfällt in Zinkjodid und Zinkmethyl, $(CH_3)_2Zn$.

$$2\,CH_3ZnJ = (CH_3)_2Zn + ZnJ_2.$$

Das Zinkmethyl ist eine farblose, unangenehm riechende, bei 46° siedende Flüssigkeit, die an der Luft sich entzündet und mit grünlich blauer Flamme brennt. Durch Wasser wird es sofort zersetzt zu Grubengas und Zinkhydrat:

$$(CH_3)_2Zn + 2\,H_2O = 2\,CH_4 + Zn\,H_2O_2.$$

2) Durch Einwirkung von Methyljodid auf Quecksilber erhält man das krystallisirende Methylquecksilberjodid, CH_3HgJ, dagegen durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumamalgam das Methylquecksilber, $(CH_3)_2Hg$.

$$2\,CH_3J + Na_2Hg = (CH_3)_2Hg + 2\,NaJ.$$

Eine farblose, in Wasser unlösliche, leicht entzündliche, bei 95° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe sehr giftig sind.

3) Jodmethyl und Magnesiumfeile geben das Magnesiummethyl, $(CH_3)_2Mg$, eine stark riechende, an der Luft sich entzündende Flüssigkeit

4) Zinkmethyl und Siliciumchlorid $SiCl_4$ setzen sich um zu Tetramethylsilicium, $(CH_3)_4Si$, und Chlorzink:

$$2\,(CH_3)_2Zn + SiCl_4 = (CH_3)_4Si + 2\,ZnCl_2.$$

Farblose, leicht entzündliche, bei 30° siedende Flüssigkeit.

5) Methyljodid und Zinnnatrium geben Zinntetramethyl, $(CH_3)_4Sn$, bei 78° siedende ätherartig riechende Flüssigkeit.

6) Bleichlorid und Zinkmethyl geben Bleitetramethyl, $(CH_3)_4Pb$. Aus dieser Verbindung ist die Vierwerthigkeit des Bleis hergeleitet worden.

Schliesslich wollen wir noch einige zusammengesetzte Aether des Methyls kurz behandeln.

Wir haben schon die Darstellungsmethode der Methylschwefelsäure und des Schwefelsäuremethyläthers vorübergehend erwähnt. Die Methylschwefelsäure $CH_3.O.SO_2.OH$ entsteht also durch vorsichtiges Vermischen von Methylalkohol und Schwefelsäure. Um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, versetzt man das Gemisch, nachdem man es mit Wasser verdünnt hat, mit Bariumcarbonat, wodurch Bariumsulfat sich bildet und sofort ausscheidet, und zugleich die Methylschwefelsäure in das leicht lösliche Bariumsalz verwandelt wird. Man filtrirt und erhält durch Abdampfen das methylschwefelsaure Barium. Aus diesem wird durch Schwefelsäure die reine Methylschwefelsäure erhalten. Sie ist in freiem Zustande wenig gekannt, bildet lange zerfliessliche Nadeln

und geht in wässeriger Lösung beim Erwärmen wieder in Schwefelsäure und Methylalkohol über:

$$CH_3O . SO_2 . OH + H_2O = HO . SO_2 . OH + CH_3(OH).$$

Sie ist eine einbasische Säure und bildet mit Metallen leicht lösliche und gut krystallisirende Salze. Ihr Kalium- oder Bariumsalz wird sehr häufig statt des Chlorids, Bromids oder Jodids des Methyls angewendet, um anderweitige Derivate des Methyls darzustellen, weil der Rest SO_4H leicht austauschbar ist. So entsteht z. B. durch Destillation des methylschwefelsauren Kaliums mit Cyankalium Cyanmethyl und Kaliumsulfat:

$$CH_3O . SO_2OK + KCN = CH_3CN + KO . SO_2 . OK \text{ oder } K_2SO_4.$$

Schwefelsäure-Methyläther, Methylsulfat, $\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!\!>SO_2$, entsteht durch Destillation eines Gemisches von 1 Theil Holzgeist mit 8 Theilen Schwefelsäure und ist eine farblose, bei 188° siedende, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit.

Salpetersäure-Methyläther, Methylnitrat, CH_3ONO_2, entsteht durch Destillation von Salpeter und Holzgeist mit Schwefelsäure. Er ist eine bei 66° siedende, ätherartig riechende, in höherer Temperatur (150°) explodirende Flüssigkeit.

Salpetrigsäure-Methyläther, Methylnitrit, CH_3ONO, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylalkohol erhalten, ist ein bei — 12° sich condensirendes Gas.

Borsäure-Methyläther, $Bo(OCH_3)_3$, entsteht durch die Einwirkung von Borchlorid, $BoCl_3$, auf Holzgeist:

$$BoCl_3 + 3CH_3OH = (CH_3O)_3Bo + 3HCl.$$

Farblose, bei 72° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser in Borsäure und Methylalkohol zerfällt:

$$(CH_3O)_3Bo + 3H_2O = 3CH_3OH + Bo(OH)_3.$$

Kieselsäure-Methyläther, $(CH_3O)_4Si$, aus Siliciumchlorid $SiCl_4$, und Holzgeist dargestellt:

$$4CH_3OH + SiCl_4 = (CH_3O)_4Si + 4HCl.$$

Er ist eine farblose, ätherartig riechende, bei 124° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser erst nach längerer Zeit in Kieselsäure und Holzgeist zerfällt.

Die drei Aether der Phosphorsäure mit Methyl, $CH_3O.PO(OH)_2$, Methylphosphorsäure (eine zweibasische Säure); $(CH_3O)_2.PO.OH$, Dimethylphosphorsäure (eine einbasische Säure) u. $(CH_3O)_3PO$,

Trimethylphosphorsäureäther (neutral) werden durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid $POCl_3$ auf Methylalkohol gewonnen.

Von diesen zusammengesetzten Aethern vollkommen verschieden sind die durch Austausch des Hydroxyls der Säuren durch Methyl (oder einen anderen Alkoholrest) entstehenden Verbindungen, welche früher besprochen worden sind, wie die Nitroverbindungen, die Sulfonsäuren und die Phosphinsäuren:

Von $HO . NO_2$ leiten sich ab $CH_3O . NO_2$ (Methylnitrat) und $CH_3 . NO_2$ (Nitromethan).

Von $(HO)_2SO_2$ leiten sich ab 1) $\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>\!SO_2$ (Methylschwefelsäure) und $\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!>\!SO_2$ (Methylsulfonsäure).

2) $(CH_3O)_2SO_2$ (Methylsulfat) und $(CH_3)_2SO_2$ (Methylsulfon)

Von $(HO)_3PO$ leiten sich ab 1) $\begin{matrix}CH_3O\\HO\\HO\end{matrix}\!>\!PO$ (prim. Methylphosphat) und $\begin{matrix}CH_3\\HO\\HO\end{matrix}\!>\!PO$ (Methylphosphinsäure).

2) $\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\\HO\end{matrix}\!>\!PO$ (sec. Methylphosphat) und $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\HO\end{matrix}\!>\!PO$ (Dimethylphosphins.)

3) $(CH_3O)_3PO$ (Trimethylphosphat) und $(CH_3)_3PO$ (Trimethylphosphinoxyd).

Auch die Kieselsäure $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!SiO$ vermag Hydroxyl gegen Kohlenwasserstoffreste auszutauschen:

$$\underset{\text{Kieselsäure}}{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!SiO} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Methylsiliconsäure.}}{\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!>\!SiO.}$$

Diese letztere, CH_3SiOOH, ist jedoch wegen der Vierwerthigkeit des Siliciums mit der Essigsäure, CH_3COOH, verglichen worden, in welcher ein Atom Kohlenstoff durch ein Siliciumatom ausgetauscht gedacht wird, und hat daher den Namen Silicoëssigsäure erhalten:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} — \underset{\text{Silicoëssigsäure.}}{CH_3SiOOH}$$

Gleichwohl gewährt ihre Einreihung unter die oben erwähnten Verbindungen mehr Uebersicht.

Wir haben bisher alle diejenigen Verbindungen abgehandelt, welche entweder nur ein Kohlenstoffatom enthalten, oder in denen doch die verschiedenen Kohlenstoffatome nicht unter einander verbunden sind, wie z. B. in dem Methyl-

äther $H_3C{-}O{-}CH_3$, oder Trimethylamin $\begin{array}{c} H_3C{-}N{-}CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$. Nur zwei Verbindungen haben wir hier schon besprochen, in denen Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist, das Cyan $\begin{array}{c} CN \\ | \\ CN \end{array}$ und das eigentliche Cyanmethyl $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CN \end{array}$ oder Acetonitril, um sie nicht aus dem Zusammenhange zu reissen. Jetzt gelangen wir zu der grossen Anzahl von Verbindungen, welche mehrere an einander haftende Kohlenstoffatome enthalten.

Im Grubengas können wir ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzen, $CH_3{-}CH_3$, so dass wir das Dimethyl erhalten, aus welchem wir dann die Derivate in derselben Weise herzuleiten im Stande sind, wie die Methylverbindungen aus dem Grubengas.

C_2 Reihe.

Aethylverbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

1) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch einfache Bindung an einander:

Aethylwasserstoff, Dimethyl, **Aethan** $CH_3{-}CH_3$ oder C_2H_6, entsteht durch die Einwirkung des Wassers auf Zinkäthyl:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2H_2O = 2C_2H_6 + ZnH_2O_2,$$

oder durch Elektrolyse der Essigsäure:

$$2CH_3{-}COOH = CH_3{-}CH_3 + 2CO_2 + H_2.$$

Es ist ein farbloses, mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas. Durch Einwirkung des Chlors wird es in gechlorte Aethane verwandelt, z. B.:

$$CH_3{-}CH_3 + Cl_2 = \underset{\text{Aethylchlorid.}}{CH_3{-}CH_2Cl} + HCl$$

2) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch doppelte Bindung an einander:

Aethylen, ölbildendes Gas, $CH_2{=}CH_2$ oder C_2H_4. Es entsteht, wenn Aethylalkohol (1 Th.) mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure (6 Th.) erhitzt wird:

$$CH_3{-}CH_2OH = CH_2{=}CH_2 + H_2O.$$

Es wird also dem Aethylalkohol 1 Molecül Wasser entzogen.

Farbloses, unangenehm und erstickend riechendes, giftig wirkendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas. Es verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl{-}CH_2Cl,$$

ebenso bei Gegenwart von Platinmohr mit Wasserstoff zu Aethan:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 = CH_3{-}CH_3.$$

3) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch dreifache Bindung an einander:

Acetylen $CH{\equiv}CH$ oder C_2H_2.

Es entsteht direct aus seinen Elementen, wenn der elektrische Funke zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre überschlägt. Es entseht ferner, wenn organische Körper einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden, wenn z. B. Grubengas, Alkohol, Aether etc. durch glühende Röhren geleitet werden; endlich, wenn organische Körper (Aether, Benzol) mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff verbrannt werden. In kleiner Menge ist es im Leuchtgas enthalten. — Dargestellt wird es durch Kochen von Aethylenbromid $CH_2Br{-}CH_2Br$ mit alkoholischer Kalilauge:

$$C_2H_4Br_2 + 2\,KHO = 2\,KBr + 2\,H_2O + C_2H_2,$$

oder durch Ueberleiten von Aethylenchlorid $CH_2Cl{-}CH_2Cl$ über rothglühenden Kalk.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas von starkem widerlichem Geruch, das mit leuchtender, russender Flamme brennt. Mit nascirendem Wasserstoff verbindet es sich zu Aethylen. Ebenso verbindet es sich direct mit den Halogenen, z. B. mit Chlor zu $C_2H_2Cl_2$ und $C_2H_2Cl_4$.

Charakteristisch ist seine Eigenschaft, von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung Cu_2Cl_2, oder Silbernitratlösung $AgNO_3$, absorbirt zu werden. Im ersten Falle bildet sich ein rother Niederschlag, welchem die Zusammensetzung $C_2Cu_2 + H_2O$ zukommt, im zweiten Falle ein brauner Niederschlag, welcher die analoge Zusammensetzung $C_2Ag_2 + H_2O$ besitzt. Beide Körper explodiren durch Daraufschlagen mit dem Hammer oder durch Erhitzen.

Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung C_2HK und C_2K_2.

Bei Gegenwart von Platinmohr vereinigt es sich mit Wasserstoff zu Aethan.

Halogen-Substitutionsproducte des Aethans.

Aethylchlorid, Chloräthyl, $CH_3{-}CH_2Cl$ oder C_2H_5Cl. Entsteht aus Aethan und Chlor. Es wird durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Aethylalkohol dargestellt und ist

eine bei 12 ° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Chlor wird es in höhere Chlorsubstitutionsproducte verwandelt.

Von den höher substituirten Halogenderivaten des Aethans existiren, wie bereits in der Einleitung (S. 11) auseinandergesetzt worden ist, je nach der Vertheilung der Chloratome an den beiden Kohlenstoffatomen, zwei Reihen isomerer Verbindungen.

Aethylbromid, Bromäthyl, $CH_3{}^-CH_2Br$ oder C_2H_5Br.

Es wird dargestellt, indem man Aethylalkohol mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure digerirt, oder indem man zu Alkohol, der geschmolzenen Phosphor enthält, allmählich Brom zutropfen lässt.

Farblose, angenehm riechende, bei 39 ° siedende Flüssigkeit.

Aethyljodid, Jodäthyl, $CH_3{}^-CH_2J$ oder C_2H_5J.

1 Theil amorpher Phosphor, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Jod, welche nach und nach hinzugefügt werden, überlässt man 24 Stunden sich selbst und destillirt dann das Product.

Farblose, bei 72 ° siedende Flüssigkeit.

Aethylenchlorid, Elaylchlorid, *Liquor hollandicus*, *Aethylenum chloratum*, $CH_2Cl^-CH_2Cl$ oder $C_2H_4Cl_2$. Entsteht beim Zusammenleiten von Aethylen $CH_2{}^=CH_2$ mit Chlor am besten im Sonnenlicht. Angenehm dem Chloroform ähnlich riechende, bei 85 ° siedende Flüssigkeit. Durch alkoholische Kalilauge wird es unter Abspaltung von HCl in gechlortes Aethylen übergeführt:

$$CH_2Cl^-CH_2Cl + KHO = CH_2{}^=CHCl + KCl + H_2O.$$

Mit dem Aethylenchlorid isomer ist:

Aethylidenchlorid,*) $CH_3{}^-CHCl_2$. Es wird als erstes Product der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl, ferner durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aldehyd $CH_3 . CHO$ erhalten. Farblose, angenehm riechende, bei 57,5° siedende Flüssigkeit.

Monochloräthylenchlorid, $CH_2Cl^-CHCl_2$ oder $C_2H_3Cl_3$. Es siedet bei 115°. Durch alkoholische Kalilauge wird ihm ein HCl entzogen:

$$CH_2Cl^-CHCl_2 + KHO = CHCl{}^=CHCl + KCl + H_2O.$$

*) Die in freiem Zustande nicht existirende zweiwerthige Atomgruppe $CH_3{}^-CH^=$ ist zum Unterschiede von Aethylen $CH_2{}^=CH_2$ „Aethyliden“ genannt worden.

Monochloräthylidenchlorid, CH_3-CCl_3 oder $C_2H_3Cl_3$, Methylirtes Chloroform. Es siedet bei 75°. Durch alkoholische Kalilauge wird es in Essigsäure übergeführt:

$$CH_3 . CCl_3 + 4 KHO = CH_3 . CO_2K + 3 KCl + 2 H_2O.$$

Dichloräthylenchlorid, $CHCl_2$-$CHCl_2$ oder $C_2H_2Cl_4$, siedet bei 147°, wird durch KHO verwandelt in $CHCl$=CCl_2.

Dichloräthylidenchlorid, CH_2Cl-CCl_3 oder $C_2H_2Cl_4$, siedet bei 127,5°. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge entsteht aus ihm ebenfalls $CHCl$=CCl_2.

Pentachloräthan, $CHCl_2$-CCl_3 oder C_2HCl_5, siedet bei 158° und

Perchloräthan, CCl_3-CCl_3 oder C_2Cl_6, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid, krystallisirt in wohlausgebildeten rhombischen Krystallen, die bei 185° schmelzen, aber schon bei 184° sieden, so dass es bei gewöhnlichem Luftdruck ohne zu schmelzen sublimirt. Es zerfällt mit schwach reducirenden Mitteln behandelt (Kaliumsulfhydrat) in C_2Cl_4 und Cl_2. Wir sehen also, dass die höher chlorirten Aethane durch alkoholische Kalilauge HCl abgeben, dass sie in gechlorte Aethylene übergehen.

Vom Aethan sich ableitend, giebt es demnach folgende Chlorsubstitutionsproducte:

Chloräthyl	CH_3-CH_2Cl.	Sdp. 12°
Aethylenchlorid	CH_2Cl-CH_2Cl.	Sdp. 85°
Aethylidenchlorid	CH_3-$CHCl_2$.	Sdp. 57.5°
Monochloräthylenchlorid . . .	CH_2Cl-$CHCl_2$.	Sdp. 115°
Monochloräthylidenchlorid . .	CH_3-CCl_3.	Sdp. 75°
Dichloräthylenchlorid	$CHCl_2$-$CHCl_2$.	Sdp. 147°
Dichloräthylidenchlorid . . .	CH_2Cl-CCl_3.	Sdp. 127.5°
Pentachloräthan	$CHCl_2$-CCl_3.	Sdp. 158°
Perchloräthan	CCl_3-CCl_3.	Sdp. 184°.

Der sogenannte *Aether anaestheticus* ist ein Gemisch von gechlorten Aethylchloriden, siedet zwischen 110° und 130° und besteht der Hauptmenge nach aus Trichloräthan, Tetrachloräthan und Pentachloräthan.

Aethylenbromid, CH_2Br-CH_2Br oder $C_2H_4Br_2$, wird durch Schütteln von Aethylen mit Brom erhalten. Farblose, bei 9° krystallisirende und bei 129° siedende Flüssigkeit.

Aethylidenbromid, CH_3-$CHBr_2$, aus Aldehyd, C_2H_4O, und Phosphorbromid erhalten, ist eine farblose, bei 114° destillirende Flüssigkeit.

Aethylenjodid, CH_2J-CH_2J oder $C_2H_4J_2$. Aethylen vereinigt sich mit Jod zu dieser Verbindung. Farblose, bei 73° schmelzende, schnell gelb werdende Krystalle.

Vom Aethylen leiten sich gleichfalls Substitutionsproducte her:

Monochloräthylen, CH_2=$CHCl$. Aus Aethylenchlorid durch Kalilösung darstellbar, siedet bei -18°.

Dichloräthylen, $CHCl$=$CHCl$, aus Monochloräthylidenchlorid darstellbar, siedet bei 37°.

Trichloräthylen, $CHCl=CCl_2$, siedet bei 87°.

Tetrachloräthylen, $CCl_2=CCl_2$, siedet bei 117°. Aus C_2Cl_6 und Kaliumsulfhydrat zu erhalten.

In gleicher Weise sind bromirte und jodirte Producte bekannt, die in analoger Reaction wie die Chloride entstehen.

Hydroxyl-Substitutionsproducte des Aethans.

Aethylalkohol, Alkohol par excellence, **Weingeist,** *Spiritus vini*, $CH_3{-}CH_2(OH)$ oder C_2H_6O. Der Alkohol bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen. Im Grossen wird er gewonnen durch Gährung des Traubenzuckers, die durch den Hefepilz bewirkt wird, und die wir beim Zucker beschreiben werden. Der Traubenzucker zerfällt dabei in Alkohol und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6} = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Man stellt jetzt den Alkohol industriell dar aus stärkemehlhaltigen Stoffen (Roggen, Reis, Kartoffeln, unter Zusatz von Malz) oder aus rohrzuckerhaltigen Stoffen (Runkelrübenmelasse). Sowohl das Stärkemehl als der Rohrzucker verwandeln sich dabei vorerst in Traubenzucker, beide unter Aufnahme von Wasser:

$$\underset{\text{Stärkemehl}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Bei der Gährung des Traubenzuckers bilden sich neben dem Aethylalkohol geringe Mengen von Alkoholen höherer Kohlenstoffreihen, namentlich Amylalkohol, doch stets in verhältnissmässig so geringer Menge, dass wir sie hier bei Aufstellung der Gleichungsformel übergehen können.

Durch Destillation des Gährungsproductes erhält man einen mit Wasser vermischten Alkohol, den man, da sein Siedepunkt unter dem des Wassers liegt, in grossen Apparaten sowohl von der grössten Menge des Wassers, als namentlich von den Bestandtheilen, die seinen Geschmack sehr beeinflussen (Alkohole der höheren Kohlenstoffreihen, Fusel), befreit. Man gewinnt so ein Product, welches etwa 93 pCt. Alkohol und 7 pCt. Wasser enthält. In den Gewerben wird dieser Alkohol verwendet.

Um daraus absoluten Alkohol darzustellen, lässt man ihn erst längere Zeit (8—14 Tage) über gebranntem Kalk stehen und destillirt ihn dann ab.

So dargestellt bildet der Alkohol eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 78,5° siedet, bei 15° das spec. Gew. 0.79 besitzt und erst bei — 130° erstarrt. Er ist giftig und bewirkt, in die Venen eingespritzt, in kurzer Zeit den Tod. Er besitzt erfrischenden Geruch, brennenden Geschmack, zieht mit Begierde Wasser an, so dass er manchen Salzen das Krystallisationswasser entzieht (z. B. dem Natriumsulfat: $Na_2SO_4 + 10H_2O$), ist entzündlich und brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Er löst ätherische Oele, Harze, Fette, Brom, Jod, in kleiner Menge Schwefel und Phosphor.

Da in einer alkoholischen Flüssigkeit der Gehalt an Alkohol den Werth derselben bedingt, so bestimmt man, wenn diese lediglich aus Wasser und Alkohol besteht, die Menge des letzteren aus dem specifischen Gewicht derselben. Man hat Tabellen entworfen, welche für jedes Procent steigenden Alkoholgehaltes das spec. Gew. angeben, also z. B. ein Gemisch von 1 pCt. Alkohol und 99 pCt. Wasser hat das spec. Gew. 0.9985 etc. Da aber der Alkohol mit dem Steigen und Sinken der Temperatur sich stark ausdehnt und zusammenzieht, so ist jene Tabelle nur für eine bestimmte Temperatur giltig, und zwar für 12° R. oder 15° C. Ist die Temperatur des verdünnten Alkohols eine andere, als die angegebene, so hat man den gefundenen Alkoholgehalt auf den bei dieser Temperatur geltenden zurückzuführen. Dazu ist eine neue Tabelle entworfen worden, welche den in dem Temperaturintervall von — 10° bis + 30° R. gefundenen Werth auf den wahren Werth reducirt. Ein 60procentiger Alkohol zeigt z. B. bei — 10° einen scheinbaren Gehalt von 50.4 pCt., und bei + 30° von 68.5 pCt. Alkohol an. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes mittelst des spec. Gew. sind also beide Tabellen unerlässlich. Enthält die alkoholische Flüssigkeit noch andere Stoffe aufgelöst (wie z. B. das Bier, der Wein etc.), so muss erst etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, der Gehalt an Alkohol im Destillat bestimmt und auf die gesammte Flüssigkeit berechnet werden.

Der Alkohol kann auf synthetischem Wege aus seinen Elementen zusammengesetzt werden.

Lässt man nämlich den elektrischen Funken zwischen Kohlepolen durch Wasserstoff schlagen, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zu Acetylen $CH\equiv CH$, dieses vereinigt sich mit Wasserstoff zu Aethylen $CH_2=CH_2$, welches mit Schwefelsäure sich verbindet zu Aethylschwefelsäure:

$$CH_2=CH_2 + H_2SO_4 = CH_3 . CH_2HSO_4.$$

Die Aethylschwefelsäure endlich wird durch Kalilauge in Alkohol übergeführt:

$$CH_3{}^-CH_2HSO_4 + 2\,KHO = CH_3{}^-CH_2OH + K_2SO_4 + H_2O.$$

Der Aethylalkohol verbindet sich mit verschiedenen Salzen zu krystallisirenden Verbindungen. Die Alkalimetalle, K,Na etc. lösen sich darin unter Wasserstoffentwickelung auf und bilden Kaliumalkoholat, Natriumalkoholat etc. Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu Aethylalkohol, so erwärmt er sich stark und bildet die Aethylschwefelsäure:

$$C_2H_6O + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O,$$

welche mit den Metallen Salze bildet. Mit Wasser gekocht, wird sie zu Schwefelsäure und Alkohol zersetzt:

$$C_2H_5HSO_4 + H_2O = C_2H_5\,.\,OH + H_2SO_4.$$

Ebenso zerfallen ihre Salze beim Kochen mit Wasser in primäre Sulfate und Alkohol, z. B.

$$C_2H_5KSO_4 + H_2O = C_2H_5OH + KHSO_4.$$

(Vergl. übrigens Methylalkohol.)

Isomer mit der Aethylschwefelsäure ist die Isäthionsäure oder Oxäthylsulfonsäure $\begin{array}{l}CH_2(OH)\\|\\CH_2SO_3H\end{array}$, welche man durch Versetzen von Aethylen, Aether oder Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid und Kochen mit Wasser erhält. Ihre Salze sind leicht krystallisirbar. Sie ist eine Sulfonsäure, d. h. in ihr ist der Schwefel der Gruppe SO_3H direct mit Kohlenstoff verbunden. Von der Isäthionsäure leitet sich ab das Taurin, oder die Amidoäthylsulfonsäure $\begin{array}{l}CH_2(NH_2)\\|\\CH_2SO_3H\end{array}$. Das Taurin kommt in der Natur vor und ist das Zersetzungsproduct einer in der Galle enthaltenen hochconstituirten Säure, der Taurocholsäure. Es bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige, säulenförmige Krystalle, die in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind, ist gegen Säuren sehr beständig, wird jedoch durch Kochen mit Kalilauge zersetzt. Durch salpetrige Säure wird es in Isäthionsäure verwandelt:

$$\begin{array}{l}CH_2NH_2\\|\\CH_2SO_3H\end{array} + HNO_2 = \begin{array}{l}CH_2(OH)\\|\\CH_2SO_3H\end{array} + H_2O + N_2.$$

Mit dem Taurin isomer ist die Verbindung von Aldehyd mit Schwefligsäure-Ammoniak $SO_2\,.\,NH_3$:

$$\begin{array}{l}CH_3\\|\\CH{<}\begin{array}{l}NH_2\\SO_3H\end{array}\end{array}.$$

Chlorkalk verwandelt den Alkohol in Chloroform $CHCl_3$. Chlor in Alkohol geleitet bildet Chloral C_2HCl_3O.

Durch oxydirende Substanzen wird der Alkohol in Aldehyd und Essigsäure übergeführt.

Mit den Säuren giebt der Alkohol die zusammengesetzten Aether; z. B.

1) Salpetersäure-Aethyläther, Aethylnitrat, $C_2H_5O.NO_2$, darstellbar durch Destillation eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) unter Zusatz einer geringen Menge Harnstoff (zur Vermeidung der Bildung von salpetriger Säure). Farblose, bei 87° siedende Flüssigkeit. 2) Salpetrigsäure-Aethyläther, Aethylnitrit, C_2H_5ONO, durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol zu erhalten. Wird ein Gemisch von Alkohol und Salpetersäure ohne Zusatz von Harnstoff der Destillation unterworfen, so erhält man ebenfalls vorzugsweise Salpetrigsäure-Aethyläther, weil durch die reducirende Kraft des Alkohols die Salpetersäure zuerst in salpetrige Säure übergeführt wird, und diese alsdann auf den noch unveränderten Alkohol einwirkt.

Durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet, ist der officinelle *Spiritus aetheris nitrosi* nichts anderes als eine Auflösung von Salpetrigsäure-Aethyläther in Alkohol.

Das Aethylnitrit ist eine farblose, bei 16.5° siedende, angenehm riechende und in 40 Theilen Wasser lösliche Flüssigkeit.

Aether, auch Schwefeläther genannt, *Aether sulfuricus*, $C_2H_5{}^-O^-C_2H_5$ oder $C_4H_{10}O$, Aethyloxyd.

Die allgemeine Bildungsweise der Aether ist beim Methylalkohol besprochen worden. Der Aethyläther wird durch Erhitzen einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure mit 5 Th. Alkohol von 90 pCt. auf 135° bis 140° dargestellt. Der Apparat ist so eingerichtet, dass man continuirlich Alkohol zufliessen lassen kann, weil bei dem Aetherbildungsprocess die Schwefelsäure sich stets regenerirt. Zuerst bildet sich nämlich Aethylschwefelsäure:

$$C_2H_6O + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O.$$

Die Aethylschwefelsäure zersetzt sich mit einem zweiten Molecül Alkohol bei 140° in Aether und freie Schwefelsäure, in analoger Reaction, wie sie durch Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerlegt wird:

$$C_2H_5HSO_4 + HOH = C_2H_5OH + H_2SO_4,$$

$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4.$$

Das Wasser und der Aether destilliren bei dieser Temperatur ab, es bleibt also stets concentrirte Schwefelsäure zur Zersetzung neuer Mengen Alkohols.

Der Aether wird durch Waschen mit Wasser von mit übergerissenem Alkohol, und durch gebrannten Kalk von Feuchtigkeit befreit. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. bei $0^0 = 0.736$. Er siedet bei 35^0, ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Der Aether ist mit Alkohol mischbar, löslich in 18 Th. Wasser, und löst seinerseits $^1/_{36}$ seines Volums Wasser. Er bewirkt eingeathmet Trunkenheit, dann Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit; man hat ihn deshalb vor Anwendung des Chloroforms zur Hervorbringung von Unempfindlichkeit bei schmerzhaften Operationen angewendet.

Chlor wirkt auf den Aether ein und substituirt Wasserstoff. Man erhält also:

Monochloräther	C_4H_9ClO,	farblose bei 97—98° siedende Flüssigkeit;
Dichloräther	$C_4H_8Cl_2O$,	bei ca. 145° siedende Flüssigkeit;
Tetrachloräther	$C_4H_6Cl_4O$,	bei 190° siedendes Oel;
Perchloräther	$C_4Cl_{10}O$,	bei 69° schmelzende Krystalle.

Die Constitution des Monochloräthers ist: $CH_3 . CHCl . O . CH_2 . CH_3$,
des Dichloräthers: $CH_2Cl . CHCl . O . CH_2 . CH_3$,
des Tetrachloräthers: $CCl_3 . CHCl . O . CH_2 . CH_3$.

Mit Brom liefert der Aether eine leicht zersetzliche krystallisirende und bei 22° schmelzende Verbindung $C_4H_{10}O . Br_3$.

Lässt man methylschwefelsaures Kalium oder Jodmethyl und Natriumäthylat auf einander wirken, so erhält man den Zwischenkörper zwischen Methyläther und Aethyläther, den

Methyläthyläther, $C_2H_5{}^-O^-CH_3$ oder C_3H_8O. Er siedet bei + 11° und ist in seinen Eigenschaften dem Aethyläther analog. Er ist ein Beispiel eines gemischten Aethers (S. 29).

Aldehyd, Acetaldehyd, $CH_3{}^-CHO$ oder C_2H_4O. Der Aldehyd entsteht bei der Oxydation des Alkohols, z. B. durch Einwirkung der Chromsäure auf Alkohol.

Jetzt erhält man ihn in unreinem Zustande aus den Spiritusraffinerien als sog. Vorlauf. Bei der Rectification des Alkohols

müssen einige noch nicht näher untersuchte Bestandtheile des Rohspiritus, welche ausser dem Fusel demselben einen unangenehmen Geruch verleihen, zerstört werden. Man lässt daher den Rohspiritus eine Reihe von Kohlenfiltern passiren, wobei die in den Kohleporen condensirte Luft oxydirend wirkt. Zugleich wird aber ein Theil des Alkohols oxydirt, und dieser Theil geht dann bei der Destillation zuerst über und wird getrennt aufgefangen. Aus dem Vorlauf wird der Aldehyd durch fractionirte Destillation gewonnen.

Der Aldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit, von 0.8 spec. Gew., die bei 21° siedet. Er ist mit Wasser und Alkohol unter Erwärmung mischbar, in Aether in allen Verhältnissen löslich. Er ist entzündlich.

Charakteristik der Aldehyde.

Die Aldehyde zeichnen sich durch ihre sehr grosse Reactionsfähigkeit aus und zwar ist es das an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene Sauerstoffatom, welches diese Reactionsfähigkeit besitzt:

A, Der Sauerstoff kann leicht mit einer Affinität vom Kohlenstoff losgelöst werden und verwandelt sich dabei in Hydroxyl.

So können die Aldehyde 1, durch nascirenden Wasserstoff in ihre Alkohole zurückverwandelt werden:

$$CH_3 . CH{=}O + 2H = CH_3 . CH_2 OH;$$

2, können sie sich direct vereinigen a, mit Ammoniak zu den Aldehydammoniaken:

$$CH_3 . CH{=}O + NH_3 = CH_3 . CH{<}^{OH}_{NH_2};$$

b, mit Blausäure zu den Nitrilen der nächst höheren Oxysäuren:

$$CH_3 . CH{=}O + HCN = CH_3 . CH{<}^{OH}_{CN};$$

c, mit sauren schwefligsauren Alkalien zu meist schwer löslichen charakteristischen Salzen, so dass die Aldehyde häufig durch diese Reaction erkannt werden:

$$CH_3 . CH{=}O + NaHSO_3 = CH_3 . CH{<}^{OH}_{SO_3Na}.$$

B) Das Sauerstoffatom kann leicht ausgetauscht werden. So liefern die Aldehyde unter Wasserabspaltung

a) mit Schwefelwasserstoff die Thioaldehyde:

$$CH_3.CHO + H_2S = CH_3.CHS + H_2O;$$

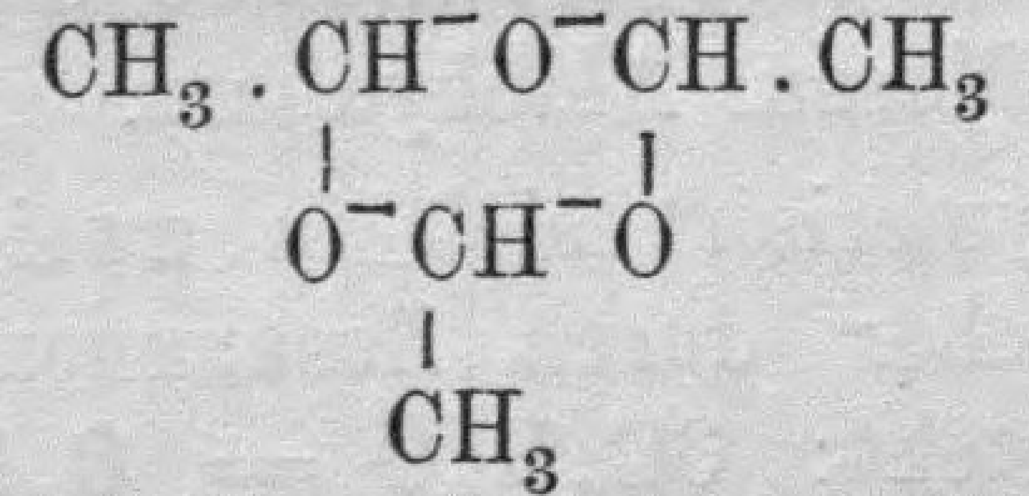
b) mit Aminbasen und Säureamiden substituirte Basen:

$$CH_3.CH{=}O + CH_3NH_2 = \underset{\text{Aethylidenmethylamin,}}{CH_3.CH{=}NCH_3} + H_2O;$$

c) mit Hydroxylamin die sogenannten Aldoxime:

$$CH_3.CH{=}O + \underset{\text{Hydroxylamin}}{NH_2OH} = \underset{\text{Aethylaldoxim.}}{CH_3.CH{=}N(OH)} + H_2O.$$

Die Aldehyde vermögen ferner leicht sich zu polymerisiren. Auch hierbei löst sich, wie bei den unter A) aufgeführten Reactionen das Sauerstoffatom mit einer Affinität vom Kohlenstoff los, und durch die frei werdenden Affinitäten werden mehrere Molecüle mit einander vereinigt: z. B. $CH_3.CH{=}O$ giebt zunächst $CH_3.CH{<}^{O-}_{-}$ und nun vereinigen sich drei derartige Radicale mit einander zu



(Paraldehyd).

Endlich besitzen die Aldehyde ein grosses Bestreben sich höher zu oxydiren, also das neben dem Sauerstoff befindliche Wasserstoffatom in Hydroxyl übergehen zu lassen: ($CH_3.CHO$ geht über in $CH_3.C(OH)O$). Diese Oxydation erfolgt langsam schon beim Stehen der Aldehyde an der Luft, schnell durch oxydirende Substanzen. So vermögen die Aldehyde Silbersalze zu zersetzen und metallisches Silber daraus zu erzeugen. Da hierbei die Entstehung des Silbermetalls ohne gleichzeitige Gasentwickelung stattfindet, so lagert sich das Silber als spiegelnder Ueberzug an die Innenwand des Glases an. Erwärmt man eine verdünnte Aldehydlösung mit einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung, so entsteht ein sog. Silberspiegel. Durch diese Reaction werden die Aldehyde meist erkannt.

Ausser durch Oxydation der Alkohole können die Aldehyde auch dargestellt werden aus den ihnen entsprechenden

Säuren, indem man ein Salz derselben mit ameisensaurem Salze mischt und destillirt:

$$\underset{\text{essigsaur. Natrium}}{CH_3 . COONa} + \underset{\text{ameisens. Natr.}}{HCOONa} = Na_2CO_3 + CH_3 . COH.$$

Leitet man in eine ätherische Lösung von Aldehyd Ammoniakgas, so bildet sich

Aldehydammoniak $CH_3{-}CH{<}^{OH}_{NH_2}$ oder C_2H_7NO.

$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_7NO.$$

In Rhomboëdern krystallisirende, bei 100° destillirende Substanz, aus welcher durch Säuren wieder Aldehyd erzeugt wird.

Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus dem Aldehydammoniak das Thialdin $C_6H_{13}NS_2$:

$$3C_2H_7NO + 3H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3H_2O.$$

Mit Kalilauge behandelt verwandelt sich der Aldehyd in eine gelbe harzige Masse, Aldehydharz.

Der Aldehyd polymerisirt sich in zwei Modificationen: 1) Paraldehyd, welcher durch Zusammenlagerung dreier Molecüle Aldehyd entsteht: $3C_2H_4O = C_6H_{12}O_3$; farblose, in der Winterkälte fest werdende, bei 12° schmelzende, bei 125° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch. 2) Metaldehyd, der wahrscheinlich durch Zusammenlagerung von sechs Molecülen Aldehyd entsteht: $6C_2H_4O = C_{12}H_{24}O_6$, bildet lange stark glänzende Nadeln, die bei 115° ohne zu schmelzen und unter theilweiser Umwandlung in gewöhnlichen Aldehyd sublimiren, beim Erhitzen auf dieselbe Temperatur in geschlossenem Rohr jedoch vollständig in den gewöhnlichen Aldehyd sich umwandeln.

Mit einer Spur Salzsäure bei 100° digerirt, geht der Aldehyd unter Ausscheidung eines Molecüls Wasser aus 2 Molecülen Aldehyd in einen condensirten Aldehyd über, den Crotonaldehyd C_4H_6O.

$$2C_2H_4O - H_2O = C_4H_6O.$$

Als Zwischenproduct bildet sich hierbei die durch Aneinanderlagerung zweier Aldehydmolecüle entstehende Verbindung $C_4H_8O_2 = CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CHO$, Aldol, welche man durch

Zusammenstehenlassen von Aldehyd mit verdünnter Salzsäure bei niederer Temperatur erhalten kann, und welche bei höherer Temperatur durch die Einwirkung der Salzsäure Wasser abspaltet und in Crotonaldehyd übergeht.

Der Aldehyd ist, wie wir es beim Methylaldehyd bereits entwickelt haben, das Zersetzungsproduct des unbeständigen und daher beim Entstehen zerfallenden Körpers $CH_3CH<^{OH}_{OH}$

$$CH_3{}^-CH<^{OH}_{OH} - H_2O = CH_3{}^-CHO.$$

Wenn nun auch dieser Körper, welcher Aethylidendihydroxyl zu benennen wäre, nicht beständig und daher nicht gekannt ist, so sind doch Derivate von ihm bekannt. Das Aldehydammoniak ist z. B. das Amid desselben: $CH_3{}^-CH<^{OH}_{NH_2}$. Ferner ist bekannt der Aethyläther desselben $CH_3{}^-CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ oder $C_6H_{14}O_2$, das Acetal. Es entsteht mit dem Aldehyd zugleich bei der Oxydation des Alkohols, ist eine farblose, ätherisch riechende, bei 104° siedende Flüssigkeit. Auch der Essigäther des $CH_3.CH(OH)_2$ ist dargestellt worden:

$$CH_3{}^-CH<^{O.C_2H_3O}_{O.C_2H_3O} = C_6H_{10}O_4.$$

Vom Aldehyd leiten sich chlorirte Substitutionsproducte ab: Monochloraldehyd, Dichloraldehyd, Trichloraldehyd oder Chloral.

Chloral, $CCl_3{}^-CHO$ oder C_2HCl_3O. Es wird erhalten durch Einleiten von Chlor in 98procentigen Alkohol. Durch die Einwirkung des Chlors geht der Alkohol zunächst in Aldehyd über:

$$C_2H_6O + Cl_2 = C_2H_4O + 2HCl,$$

und dieser wird dann weiter chlorirt:

$$C_2H_4O + 3Cl_2 = C_2HCl_3O + 3HCl.$$

Das Chloral ist eine farblose, eigenthümlich riechende, bei 94° siedende Flüssigkeit, die mit Begierde Wasser anzieht. Mischt man Chloral mit Wasser, so entsteht unter bedeutender Temperaturerhöhung das

Chloralhydrat, $CCl_3{}^-CH<^{OH}_{OH}$ oder $C_2HCl_3O + H_2O$. Es ist eine in weissen Tafeln krystallisirende Verbindung, die

bei der Destillation in Chloral und Wasser zerfällt. Es wird als schlafbringendes Mittel benutzt.

Mit Alkohol verbindet sich das Chloral gleichfalls und bildet das

Chloralalkoholat $CCl_3{}^-CH{<}^{OH}_{OC_2H_5}$ oder $C_2HCl_3O + C_2H_6O$, eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Durch Alkalien wird das Chloral in Chloroform und Ameisensäure zersetzt:

$$CCl_3{}^-CHO + KHO = CCl_3H + CHKO_2.$$

Das Chloral verhält sich in seinen Reactionen wie ein Aldehyd. Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, es reducirt Silberlösung, es wird zu Trichloressigsäure oxydirt u. s. f.

$$CCl_3{}^-CHO + O = \underset{\text{Trichloressigsäure.}}{CCl_3{}^-CO_2H}$$

Das Chloral vereinigt sich direct mit Blausäure zu Chloralcyanhydrin $CCl_3{}^-CH{<}^{OH}_{CN} = CCl_3{}^-CHO + HCN$.

Durch Einwirkung von Brom auf Alkohol entsteht das Bromal $CBr_3{}^-CHO$, eine durchdringend riechende, bei 172° siedende Flüssigkeit, die durch Alkalien zu Bromoform $CHBr_3$ und Ameisensäure zersetzt wird, mit Wasser sich zu Bromalhydrat verbindet und in chemischer Beziehung vollständig dem Chloral analog ist.

Essigsäure, *Acidum aceticum*, $CH_3{}^-COOH$ oder $C_2H_4O_2$. Wie der Aethylalkohol der wichtigste aller Alkohole ist, so ist die Essigsäure die wichtigste aller organischen Säuren. Sie findet sich in manchen Pflanzensäften (als Kali- und Kalksalz), in den Drüsensäften etc. Sie entsteht durch Oxydation des Alkohols und des Aldehyds, durch Destillation des Holzes, ferner durch Behandlung des Cyanmethyls (Acetonitril) mit Kalilauge:

$$CH_3{}^-CN + KHO + H_2O = CH_3{}^-COOK + NH_3.$$

Im Grossen wird sie dargestellt:

1) Aus Alkohol. Man lässt 8—10procentigen Weingeist über mit Essig angefeuchtete Buchenholzspähne, welche in grossen Fässern eingepresst sich befinden, langsam tropfen und durch die

Spähne rieseln, wobei er der oxydirenden Wirkung der Luft einen grossen Raum darbietet. Die Fässer haben nahe am unteren und am oberen Boden, welcher siebartig durchbohrt ist, je eine Reihe von Löchern, um der atmosphärischen Luft die Circulation zu gestatten. Die Temperatur in den Räumen, in welchen die Essig bildenden Fässer (Essigbilder) stehen, wird auf 24—30° erhalten. Man lässt den Alkohol zur vollständigen Oxydation mehrmals die Fässer passiren. Diese Oxydation ist jedoch kein einfacher chemischer Process, sondern eine besondere Art von Gährung, hervorgerufen durch den Essigpilz (*Mycoderma aceti*).

2) Aus Holz. Holzessig, *Acetum pyrolignosum*. Holz wird in Cylindern zur Rothgluth erhitzt. Es entstehen gasförmige (Leuchtgas, Holzgas), wässerige und theerige Producte. Die wässerigen Producte enthalten neben anderen Bestandtheilen Essigsäure und Methylalkohol: sie werden mit Kalk gesättigt, zur Trockene destillirt, der Destillationsrückstand (essigsaurer Kalk) mit einer Säure zersetzt und die frei gewordene Essigsäure abdestillirt.

Ausserdem wird sie noch aus Wein (Weinessig) und verschiedenen Obstsorten (Obstessig) dargestellt.

Die absolute Essigsäure, Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*, ist bei niederer Temperatur fest und schmilzt bei 17°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie eine farblose, stechend riechende, auf der Haut Blasen erzeugende Flüssigkeit, die bei 118° siedet, das spec. Gewicht 1.0553 besitzt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist, stark sauer reagirt und Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Sie ist einbasisch und bildet Salze und Aether.

Um in einer verdünnten Essigsäure (dem Essig, welcher eine 5—10 Proc. Säure enthaltende wässerige Lösung der Essigsäure ist) den Gehalt an absoluter Essigsäure zu messen, kann das specifische Gewicht derselben nicht benutzt werden, weil eine Säure von 96 Proc. dasselbe specifische Gewicht besitzt, wie eine von 70 Proc. Es nimmt nämlich das spec. Gewicht der wasserhaltigen Essigsäure mit dem Wassergehalt zu, bis auf 1 Mol. $C_2H_4O_2$ 1 Mol. H_2O vorhanden (1.0754), also das Hydrat $C_2H_4O_2 . H_2O$, d. h. $CH_3 . C(OH)_3$, Orthoessigsäure, entstanden ist.

Man bestimmt daher den Gehalt des Essigs an Essigsäure, indem man die Säure mit einer verdünnten Natronlauge, deren Gehalt an Natriumhydrat bekannt ist, genau neutralisirt, man titrirt sie.

Die Essigsäure bildet Salze, von denen hervorzuheben sind:

1) das Kaliumsalz, Kaliumacetat, *Kalium aceticum* $C_2H_3O_2K$, durch Auflösen von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat in Essigsäure erhalten, ist ein weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver. Seine Lösung in concentrirter Essigsäure scheidet beim Verdunsten ein saures Salz $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$ in perlmutter-

glänzenden Blättchen aus, die bei 148° schmelzen und bei 200° in neutrales Salz und Essigsäure zerfallen.

2) Das Natriumsalz, Natriumacetat, *Natrium aceticum*, $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$, wird durch Auflösen von Natriumhydrat oder Natriumcarbonat in Essigsäure bis zur Neutralisation, d. h. bis weder rothes Lakmuspapier blau, noch blaues roth gefärbt wird, erhalten. Es krystallisirt mit 3 Molecülen Wasser in prismatischen, an der Luft verwitternden Krystallen, die bei 77° schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und dadurch wieder fest werden. Das wasserfreie Natriumacetat schmilzt bei 319°.

3) Zinkacetat, *Zincum aceticum*, $(C_2H_3O_2)_2Zn + 2H_2O$, durch Auflösen von Zinkcarbonat in Essigsäure erhalten, bildet farblose, rhombische, fettig anzufühlende Krystalle, die nach Essigsäure riechen. Leicht in Wasser löslich.

4) Bleiacetat, Bleizucker, *Plumbum aceticum*, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$, wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten und ist in $1^1/_2$ Theilen Wasser löslich. Es besitzt einen süsslichen, hinterher widerlich metallischen Geschmack, schmilzt bei 75°, verliert bei 100° sein Krystallwasser und wird fest, um erst bei 280° wieder zu schmelzen. Es verwittert an der Luft, indem es sowohl einen Theil seines Krystallwassers als auch etwas Essigsäure verliert, weshalb es ein wenig nach Essigsäure riecht. Es ist ein starkes Gift. In Bleiacetatlösung lösen sich noch 2 Molecüle Bleioxyd auf, und man erhält eine Verbindung: $(C_2H_3O_2)_2Pb + 2PbO$, Bleiessig, *Plumbum subaceticum* genannt, ebenfalls in Wasser löslich.

5) Kupferacetat, destillirter Grünspahn, *Cuprum aceticum*, $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$, wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhalten und bildet dunkelgrüne, prismatische, ekelhaft schmeckende Krystalle, die leicht in Wasser löslich sind. Der gewöhnliche Grünspahn, *Aerugo, Cuprum subaceticum*, entspricht in seiner Zusammensetzung dem Bleiessig.

Silberacetat, $C_2H_3O_2Ag$, wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn Silbernitrat und Natriumacetat in concentrirteren Lösungen zusammengebracht werden. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, aus welchem es in langen, biegsamen Nadeln krystallisirt.

Essigsäure-Aethyläther, Essigäther, *Aether aceticus*: $CH_3{-}COO{-}C_2H_5$ oder $C_4H_8O_2$.

6 Th. Natriumacetat werden mit einem Gemisch von Alkohol (3.6 Th.) und Schwefelsäure (9 Th.) übergossen und nach einiger Zeit destillirt.

Der Essigäther ist eine farblose, erfrischend riechende, bei 73° siedende, leicht brennbare Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether mischbar ist und sich in 17 Theilen Wasser löst. Er besitzt einen brennenden Geschmack. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich allmählich in Essigsäure und Alkohol.

Charakteristik der Aether der organischen Säuren.

Diese besondere Art der zusammengesetzten Aether entsteht entweder durch directe Einwirkung der Säure auf den Alkohol, oder durch Einwirkung eines Salzes der Säure auf das Chlorid, Bromid oder Jodid eines Kohlenwasserstoffes:

$$C_2H_5Br + \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3COONa} = CH_3COOC_2H_5 + NaBr,$$

oder durch Einwirkung des sauren Schwefelsäure-Aethers auf ein Salz der organischen Säure:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure.}}{\begin{matrix} C_2H_5O \\ HO \end{matrix}\!\!>SO_2} + CH_3COONa = CH_3COOC_2H_5 + \begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\!\!>SO_2$$

Nur ist es in den meisten Fällen nicht nöthig, diesen sauren Schwefelsäure-Aether vorher rein darzustellen, vielmehr genügt es, den Alkohol mit Schwefelsäure und mit dem Salz der organischen Säure zu mischen und das Gemenge der Destillation zu unterwerfen. (Das ist auch die übliche Darstellungsmethode des Essigäthers.) Endlich kann man die zusammengesetzten Aether so darstellen, dass man den Alkohol mit der organischen Säure vermischt und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung durchleitet. Hierbei wirkt wahrscheinlich die Salzsäure durch ihre Wasser anziehende Kraft:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Essigäther.}}{C_2H_3O_2 . C_2H_5} + H_2O.$$

Die zusammengesetzten Aether, welche aus einer organischen Säure und einem Alkohol entstanden sind, gleichen hinsichtlich ihrer Reactionsfähigkeit den früher besprochenen aus einer Mineralsäure und einem Alkohol zusammengesetzten Aethern, also z. B. den Chloriden, Schwefelsäureäthern etc.

So werden sie 1) durch Kochen mit Alkalien zerlegt in den Alkohol und das Salz der Säure:

$$\underset{\text{Essigäther}}{CH_3COO . C_2H_5} + NaHO = \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3COONa} + \underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_5OH}$$

Die Leichtigkeit, mit welcher aus einem Halogensubstitut der Kohlenwasserstoffe und einem Salz einer organischen Säure der zusammengesetzte Aether sich bildet, und die Leichtigkeit, mit welcher der so entstandene Aether durch Kochen mit Alkalien den entsprechenden Alkohol liefert, giebt eine vortreffliche Methode

an die Hand, um aus einem Chlorid oder Bromid etc. den Alkohol darzustellen.

Man digerirt das Chlorid etc. mit Natriumacetat oder Silberacetat und erhält den Essigäther, welcher mit Kalilauge gekocht, den Alkohol liefert. Z. B.:

$$\underset{\text{Chloräthyl}}{CH_3{}^{-}CH_2Cl} + \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3{}^{-}COONa} = \underset{\text{Essigsäureäthyläther.}}{CH_3{}^{-}COO\,.\,CH_2{}^{-}CH_3} + NaCl$$

$$\underset{\text{Essigsäureäthyläther}}{CH_3{}^{-}COO{}^{-}CH_2{}^{-}CH_3} + KHO = \underset{\text{Kaliumacetat}}{CH_3COOK} + \underset{\text{Alkohol.}}{CH_3{}^{-}CH_2OH.}$$

2) Die zusammengesetzten Aether geben mit Ammoniak die Säureamide und Alkohole:

$$CH_3{}^{-}COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3{}^{-}CONH_2 + C_2H_5OH.$$

Metallisches Natrium wirkt auf den Essigäther in der Wärme unter Wasserstoffentwickelung substituirend ein. Neben Natriumalkoholat entsteht die Natriumverbindung eines complicirteren zusammengesetzten Aethers, des Acetessigäthers:

$$2CH_3{}^{-}COOC_2H_5 + Na_2 = H_2 + C_2H_5ONa$$
$$+ \underset{\text{Natriumacetessigäther.}}{CH_3{}^{-}CO{}^{-}CHNa{}^{-}COOC_2H_5}$$

In dieser Verbindung kann das Natrium sowohl gegen Alkoholreste, wie gegen Säurereste ausgetauscht werden.

Der Natriumacetessigäther wird leicht durch Säuren zersetzt und giebt den Acetessigäther $C_6H_{10}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, eine farblose, bei 181° siedende Flüssigkeit, die durch Natrium wieder in Natriumacetessigäther verwandelt werden kann. Da das Natrium leicht vermittelst der Chloride, Bromide und Jodide sowohl gegen Alkohol- wie gegen Säurereste ausgetauscht werden kann, und da andererseits die so entstandenen Verbindungen durch Kalilauge in eigenthümlicher Weise zersetzt werden, hat man den Natriumacetessigäther als Ausgangspunkt zur Darstellung einer grossen Reihe von Verbindungen benutzt.

So entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumacetessigäther der Aethylacetessigäther:

$$C_8H_{14}O_3 = CH_3\,.\,CO\,.\,CH(C_2H_5)\,.\,CO_2C_2H_5,$$

welcher seinerseits unter Wasserstoffentwickelung Natrium aufzunehmen vermag und eine Natriumverbindung liefert, die mit Jodäthyl Diäthylacetessigäther $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\,.\,CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$ liefert. Durch Einwirkung von Acetylchlorid und anderen Säurechloriden auf Natriumacetessigäther entstehen die entsprechenden Säureverbindungen, z. B. $CH_3.CO.CH(C_2H_3O).CO_2C_2H_5$ etc.

Die Zersetzung des Acetessigäthers und seiner Derivate erfolgt nach zwei Richtungen, entweder nach der Gleichung

1) $CH_3 . CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + 2 H_2O = CH_3.CO_2H + CH_3CO_2H + C_2H_6O$
Acetessigäther, Essigsäure, Essigsäure

2) $CH_3 . CO . CH(C_2H_5) . CO_2C_2H_5 + 2 H_2O = CH_3 . CO_2H + CH_2(C_2H_5)CO_2H + C_2H_6O$
Aethylacetessigäther, Essigsäure, Buttersäure

3) $CH_3 . CO . C(C_2H_5)_2 . CO_2C_2H_5 + 2 H_2O = CH_3 . CO_2H + CH(C_2H_5)_2CO_2H + C_2H_6O$
Diäthylacetessigäther, Essigsäure, Diäthylessigsäure

in der Weise, dass aus jedem Molecül zwei Säuren entstehen, von denen die eine stets Essigsäure ist, oder nach der Gleichung

1) $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + C_2H_6O$
Acetessigäther, Aceton

2) $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.CH_2(C_2H_5) + CO_2 + C_2H_6O$
Aethylacetessigäther, Methylpropylketon

3) $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5 + H_2O = CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2 + CO_2 + C_2H_6O$
Diäthylacetessigäther, Methylamylketon

in der Weise, dass neben Kohlensäure ein Keton entsteht. In beiden Fällen wird zugleich der Aether verseift, so dass stets Alkohol frei wird.

Wie der Essigäther verhalten sich die ihm homologen zusammengesetzten Aether.

Wird die Essigsäure oder das Natriumsalz derselben mit Phosphorpentachlorid PCl_5 behandelt, so tauscht sie OH gegen Cl aus, und es entsteht das

Acetylchlorid, $CH_3{}^{-}COCl$.

$$CH_3{}^{-}COOH + PCl_5 = CH_3{}^{-}COCl + POCl_3 + HCl.$$

Es ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 55° siedende, stechend riechende und an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit.

Das Acetylchlorid ist unser erstes Beispiel eines Säurechlorids. Die Säurechloride tauschen sehr leicht ihr Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen aus. Sie werden alle durch Wasser zersetzt, indem die Säure regenerirt wird:

$$CH_3COCl + HHO = CH_3COOH + HCl.$$

Schon die Feuchtigkeit der Luft zersetzt sie allmählich. Beim

Zusammentreffen mit einem Alkohol lassen sie den betreffenden zusammengesetzten Aether entstehen:

$$CH_3 . COCl + CH_3OH = \underset{\text{Essigsäure-Methyläther.}}{CH_3 . CO . OCH_3} + HCl;$$

Ammoniak erzeugt sofort aus ihnen das Säureamid:

$$CH_3\text{-}COCl + 2NH_3 = CH_3\text{-}CONH_2 + NH_4Cl;$$

mit den Salzen der organischen Säuren liefern sie die An- hydride:

$$CH_3\text{-}COCl + CH_3\text{-}COONa = \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3} + NaCl$$

In gleicher Weise wie das Acetylchlorid können das Acetylbromid (bei 81° siedende Flüssigkeit) und das Acetyljodid $CH_3 . COJ$ (bei 108° siedende Flüssigkeit) dargestellt werden. Durch Einwirkung von Cyansilber auf Acetylchlorid entsteht das Acetylcyanid $CH_3 . COCN$, welches bei 93° siedet und durch Salzsäure in Brenztraubensäure (s. später) übergeführt werden kann.

Acetamid, $CH_3\text{-}CO(NH_2)$. Das Acetamid wird erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther, oder auf Acetylchlorid, oder endlich durch Destillation von essigsaurem Ammonium:

$$CH_3\text{-}COO(NH_4) = CH_3\text{-}CO(NH_2) + H_2O.$$

Auch erhält man Acetamid durch mehrtägiges Erhitzen von Essigsäure mit Sulfocyankalium. Zuerst bildet sich natürlich essigsaures Kalium und Sulfocyansäure, und diese wirkt auf die noch unverbundene Essigsäure:

$$CH_3\text{-}COOH + HCSN = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3\text{-}CO . NH_2} + \underset{\text{Kohlenoxysulfid.}}{COS}$$

Das Acetamid ist eine farblose, krystallisirende Substanz, die bei 82° schmilzt und bei 222° siedet. Es ist in Wasser und Alkohol löslich. Phosphorsäureanhydrid verwandelt es durch Entziehung von H_2O in Acetonitril (Cyanmethyl)

$$CO_3\text{-}CO(NH_2) - H_2O = CH_3\text{-}CN.$$

Es ist selbstverständlich, dass die beiden H des NH_2 im Acetamid durch Alkoholradicale (d. h. Alkohol minus OH) ersetzt werden können, z. B. $CH_3 . CONH(CH_3)$ und $CH_3 . CO . N(CH_3)_2$ etc.

Phosphorpentachlorid wirkt auf Acetamid in der Kälte derart ein, dass der Sauerstoff des CO durch 2 Cl ausgetauscht wird:

$$CH_3 . CO . NH_2 + PCl_5 = CH_3 . CCl_2 . NH_2 + POCl_3.$$

Aber die entstehende Verbindung $CH_3 . CCl_2 . NH_2$ ist äusserst

unbeständig, sie spaltet sehr leicht HCl ab und geht zunächst über in $CH_3 . CCl{=}NH$, welches seinerseits abermals HCl abspaltet, um in $CH_3 . C{\equiv}N$, in Acetonitril, Cyanmethyl (S. 62) sich zu verwandeln.

Erhitzt man Essigsäure mit Acetonitril, so erhält man Diacetamid $(CH_3 . CO)_2NH$, welches dem Acetamid sehr ähnlich ist:

$$CH_3{-}CN + CH_3{-}COOH = (CH_3\ CO)_2NH.$$

Es schmilzt bei 59° und siedet bei 210—215°.

Erhitzt man Essigsäureanhydrid (s. unten) mit Acetonitril, so entsteht Triacetamid $(CH_3 . CO)_3N$, ebenfalls eine dem Acetamid sehr ähnliche, bei 78° schmelzende Substanz:

$$CH_3{-}CN + (CH_3{-}CO)_2O = (CH_3 . CO)_3N.$$

Wenn Acetylchlorid und Natriumacetat zusammen destillirt werden, so bildet sich Chlornatrium und Essigsäureanhydrid, $\begin{matrix} CH_3{-}CO \\ CH_3{-}CO \end{matrix}{>}O$. Farblose, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 138° siedet. Sie wird durch Wasser, in dem sie anfangs untersinkt, allmählich zu Essigsäure zersetzt:

$$(CH_3 . CO)_2O + H_2O = 2\,CH_3{-}COOH.$$

Durch Bariumsuperoxyd (BaO_2) wird das Essigsäureanhydrid in Acetylsuperoxyd $\begin{matrix} CH_3{-}CO{-}O \\ | \\ CH_3{-}CO{-}O \end{matrix} = C_4H_6O_4$ übergeführt. Ein zähflüssiges Oel, das stark oxydirend wirkt und beim Erhitzen explodirt.

Leitet man Chlor in Essigsäure, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt; man erhält so:

1) Monochloressigsäure, $CH_2Cl{-}COOH$, eine krystallinische, bei 62° schmelzende, zerfliessende Masse, die bei 187° siedet, krystallisirende Salze bildet und ihr Chlor gegen andere einwerthige Atomgruppen leicht auszutauschen im Stande ist.

2) Dichloressigsäure, $CHCl_2{-}COOH$, eine leicht schmelzbare, krystallinische, bei 195° siedende Masse. Ihr Aethyläther entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Chloralhydrat und ist eine bei 156° siedende Flüssigkeit. Endlich

3) Trichloressigsäure, $CCl_3{-}COOH$ (auch durch Oxydation des Chlorals zu erhalten). Sie bildet eine krystallinische, zerfliessliche Masse, die bei 200° siedet. Durch Kalilauge wird sie in Chloroform und Kaliumcarbonat zersetzt:

$$CCl_3{-}COOH + 2\,KHO = CCl_3H + K_2CO_3 + H_2O.$$

Schwefelsäureanhydrid verwandelt die Essigsäure in Sulfon-

BAYERISCHE STAATS- BIBLIOTHEK

essigsäure $CH_2(SO_3H)^-COOH$, eine krystallisirende, leicht lösliche, zweibasische Säure.

Wir haben bisher nur diejenigen sauerstoffhaltigen Derivate des Aethans betrachtet, in denen der Wasserstoff der zweiten CH_3^-Gruppe noch erhalten oder allenfalls durch Chlor ersetzt ist. Tritt dagegen an die Stelle von Wasserstoff Hydroxyl, so entstehen Körper, die, je nachdem ein, zwei oder alle drei H durch OH vertreten sind, Alkohole, Aldehyde, Säuren sind.

Ist in jeder der beiden CH_3 Gruppen des Aethans ein H durch OH ersetzt, so entsteht der Körper $CH_2(OH)^-CH_2(OH)$, welcher alkoholische Eigenschaften besitzt, gleichsam ein Doppelalkohol ist. In der C_3-, C_4- und C_5-Reihe sind solche Doppelalkohole gleichfalls bekannt, sie heissen Glycole.

In ihnen sind zwei Hydroxylwasserstoffe vorhanden, welche leicht durch irgend welche Radicale austauschbar sind, so durch Alkoholreste, Säurereste etc. Für das Aethylenglycol $\begin{array}{l}CH_2(OH)\\ |\\ CH_2(OH)\end{array}$ z. B. ist sowohl der Monäthyläther als auch der

Diäthyläther: $\begin{array}{l}CH_2(OC_2H_5)\\ |\\ CH_2(OH)\end{array}$ und $\begin{array}{l}CH_2(OC_2H_5)\\ |\\ CH_2(OC_2H_5)\end{array}$,

der Monacetyläther und der Diacetyläther:

$$\begin{array}{l}CH_2(OC_2H_3O)\\ |\\ CH_2(OH)\end{array} \text{ und } \begin{array}{l}CH_2(OC_2H_3O)\\ |\\ CH_2(OC_2H_3O)\end{array};$$

der Salpetersäureäther $\begin{array}{l}CH_2ONO_2\\ |\\ CH_2ONO_2\end{array}$ u. s. f. dargestellt worden.

Aethylenglycol, Aethylenalkohol, Aethylenhydrat:

$$CH_2(OH)^-CH_2(OH) \text{ oder } C_2H_6O_2$$

Es enthält also ein O mehr als der Aethylalkohol. Das Aethylenglycol wird aus dem Aethylenbromid dargestellt.

Man digerirt Aethylenbromid mit Silberacetat und erhält so den Essigsäure-Glycoläther.

$$CH_2Br^-CH_2Br + 2\,AgC_2H_3O_2 + \begin{array}{l}CH_2(C_2H_3O_2)\\ |\\ CH_2(C_2H_3O_2)\end{array} + 2\,AgBr.$$

Der Essigsäure-Glycoläther wird alsdann durch Kochen mit Kalilauge in Glycol übergeführt:

$$\begin{array}{c} CH_2(C_2H_3O_2) \\ | \\ CH_2(C_2H_3O_2) \\ \text{Glycolacetat} \end{array} + \begin{array}{c} KHO \\ \\ KHO \\ \\ \end{array} = \begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \\ \text{Glycol} \end{array} + \begin{array}{c} C_2H_3O_2K \\ \\ C_2H_3O_2K \\ \text{Kaliumacetat.} \end{array}$$

Oder man kocht Aethylenbromid mit Kaliumcarbonatlösung, wobei neben Bromkalium Aethylenglycol entsteht.

Es ist eine farb- und geruchlose, zähe Flüssigkeit, welche bei 197^0 siedet. Mit Salzsäure digerirt entsteht $CH_2Cl^-CH_2(OH)$ Glycolchlorhydrin, welches seinerseits durch Kalilauge zu Aethylenoxyd $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{}^-CH_2}$, welches dem Aldehyd $CH_3 . CHO$ isomer ist, zersetzt wird:

$$CH_2Cl^-CH_2OH + KHO = \underset{\text{Aethylenoxyd.}}{C_2H_4O} + KCl + H_2O.$$

Neben dem Aethylenglycol entstehen zugleich sog. Polyäthylenglycole, deren Constitution folgende ist:

Diäthylenglycol

$$C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH)^-CH_2{}^-O^-CH_2{}^-CH_2(OH)$$

Triäthylenglycol, $C_6H_{14}O_4$

$$= CH_2(OH)^-CH_2{}^-O^-CH_2{}^-CH_2{}^-O^-CH_2{}^-CH_2(OH) \text{ etc.}$$

Diese Polyglycole stehen demnach zum Glycol selbst in demselben Verhältniss, wie der gewöhnliche Aether zum Aethylalkohol.

Die von dem Glycol sich ableitende Säure ist die Glycolsäure oder, da sie ein Sauerstoffatom mehr enthält als die Essigsäure, Oxyessigsäure, $C_2H_4O_3 = CH_2(OH)^-COOH$. Sie wird durch Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser dargestellt:

$$CH_2Cl^-COOH + H_2O = CH_2(OH)^-COOH + HCl.$$

Sie kann ferner durch Oxydation des Aethylenglycols in derselben Weise erhalten werden, wie die Essigsäure aus dem Alkohol.

Man ersieht aus der Formel der Glycolsäure, dass sie in sich die Eigenschaften sowohl eines Alkohols wie einer Säure vereinigen muss. Wenn man z. B. statt des Wasserstoffs in die Carboxylgruppe COOH Aethyl einführt, so erhält man $CH_2(OH)^-COO(C_2H_5)$, einen zusammengesetzten neutralen Aether der Glycolsäure, analog dem Essigäther; führt man dagegen das Aethyl statt des H des Hydroxyls in $CH_2(OH)$ ein, so erhält man $CH_2(OC_2H_5)^-COOH$, eine neue Säure, die Aethylglycolsäure, die mit derselben Kraft Basen neutralisirt, wie die Glycolsäure selbst. Oder wenn man die Amidogruppe statt des Hydroxyls im Carboxyl einführt,

so erhält man ebenfalls einen neutralen, dem Acetamid analogen Körper: $CH_2(OH)^-CO(NH_2)$, das Glycolsäureamid; dagegen beeinträchtigt die Amidogruppe statt des Hydroxyls im $CH_2(OH)$ nur wenig die sauren Eigenschaften der Glycolsäure, man erhält auf diese Weise eine sogenannte Amidosäure: $CH_2(NH_2)^-COOH$, die Amidoessigsäure oder das Glycocoll. Wir sehen zugleich in der Perspective eine Anzahl von isomeren Körpern, je nachdem die Substitution an dem einen oder dem anderen Kohlenstoff stattfindet, werden aber nur die allerwichtigsten hier anführen.

Die Glycolsäure stellt eine weisse, bei 80° schmelzende, nicht unzersetzt destillirbare, zerfliessliche Krystallmasse dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Sie bildet Salze, Aether und Aethersäuren. Durch Phosphorchlorid entsteht das Glycolsäurechlorid:

$$3\,CH_2(OH)^-COOH + 2\,PCl_3 = 3\,CH_2Cl^-COCl + 2\,PH_3O_3,$$

welches mit Monochloracetylchlorid identisch ist und durch Wasser zu Monochloressigsäure und Salzsäure zersetzt wird: $CH_2Cl^-COCl + H_2O = CH_2Cl^-COOH + HCl$.

Von Substituten der Glycolsäure erwähnen wir nur das Glycolsäureamid, $CH_2(OH)^-CO(NH_2)$, farblose Krystalle, leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich, und die

Amidoessigsäure, $CH_2(NH_2)^-COOH$, **Glycocoll,** Glycin, Leimzucker, welche durch Zersetzung des Leims mit Schwefelsäure und aus vielen im Thierorganismus enthaltenen Stoffen (Gallensäuren, Harnsäure, Hippursäure) entsteht. Monobromessigsäure und Ammoniak erzeugen ebenfalls Glycocoll:

$$CH_2Br^-COOH + NH_3 = CH_2(NH_2)^-COOH + HBr.$$

Das Glycocoll bildet farblose, grosse, luftbeständige, bei 170° schmelzende, rhomboëdrische Krystalle, die ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Es ist eine schwache Säure, tauscht also das H des Carboxyls gegen Metalle aus, vereinigt sich aber auch mit Säuren, weil es sowohl Aminbase als Säure ist. Charakteristisch ist die Kupferverbindung $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, welche durch Auflösen von Kupferoxyd in heisser Glycocolllösung erhalten werden kann und beim Erkalten der Lösung in tief blauen Nadeln sich abscheidet.

Wie vom Glycol Polyglycole, so sind auch von der Glycolsäure Polyglycolsäuren bekannt, z. B. Diglycolsäure $C_4H_6O_5 = CO_2H\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,CO_2H$, welche neben

der Glycolsäure bei ihrer Darstellung aus Monochloressigsäure entstehen.

Die Glycolsäure bildet auch ein eigenthümliches Anhydrid, das Glycolid $C_4H_4O_4 = O<\begin{matrix}CH_2-CO\\CO-CH_2\end{matrix}>O$, ein weisses amorphes Pulver, welches beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Glycolsäure sich zurück verwandelt.

Von dem Aethan leiten sich ferner noch zwei aldehydartige Körper her (ausser dem gewöhnlichen Aldehyd): CHO‾CHO Glyoxal und CHO‾COOH Glyoxylsäure. Beide entstehen bei der Oxydation des Aethylalkohols mit Salpetersäure. Das Glyoxal ist eine amorphe Masse, die Glyoxylsäure krystallisirt in Prismen. Beide sind leicht zerfliesslich, verhalten sich wie die Aldehyde überhaupt und gehen bei weiterer Oxydation in Oxalsäure über.

Endlich leitet sich vom Aethan durch vollständige Hydroxylirung aller Wasserstoffatome her die

Oxalsäure, Kleesäure, *Acidum oxalicum,* COOH‾COOH oder $C_2H_2O_4$. Die Oxalsäure ist eine zweibasische Säure, denn sie enthält zwei Carboxyle.

Die Oxalsäure kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet als Natrium-, Kalium- oder Calciumsalz, im Thierkörper als Calciumsalz vor. Sie entsteht durch Oxydation sehr vieler Kohlenstoffverbindungen, namentlich der Fette, Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Gummi, Holzfaser) und wird aus Sägemehl durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydrat im Grossen dargestellt.

Die Oxalsäure krystallisirt in grossen wasserhellen Krystallen des monosymmetrischen Systems mit 2 Molecülen Krystallwasser: $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, welche sie bei 100° verliert. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wirkt giftig. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 150° sublimirt sie, bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich zum Theil in Kohlensäure und Ameisensäure, zum Theil in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2;$$
$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Vollständig erleidet sie die erstere Zersetzung beim Erwärmen mit Glycerin (s. S. 30), die letztere beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Oxalsäure wirkt reducirend, so verwandelt sie Goldchlorid und Platinchlorid in die Metalle, indem sie selbst in Kohlensäure übergeht:

$$PtCl_4 + 2C_2H_2O_4 = Pt + 4CO_2 + 4HCl,$$

ebenso reducirt sie Braunstein zu Manganoxydulsalz, entfärbt Chamäleonlösung etc.

Die Oxalsäure bildet zwei Reihen von Salzen, saure, in welchen ein H, und neutrale, in denen beide H durch Metalle vertreten sind. Auch Doppelsalze sind bekannt.

Von Wichtigkeit sind: das saure oxalsaure Kalium, Kleesalz, C_2HKO_4, wenig löslich in kaltem Wasser; das saure oxalsaure Ammonium, $C_2H(NH_4)O_4$, welches beim Erhitzen Wasser abspaltet und Oxaminsäure giebt, $COOH\text{—}CO(NH_2)$, und das neutrale Ammoniumsalz, $C_2(NH_4)_2O_4$, welches beim Erhitzen in gleicher Weise Oxamid giebt, $CO(NH_2)\text{—}CO(NH_2)$. Endlich das Kalksalz $(C_2CaO_4 + H_2O)$, welches in Wasser vollkommen unlöslich ist und sowohl als Erkennungsmittel für Oxalsäure, als auch zur Abscheidung derselben dient. Die Oxalate des Silbers und Quecksilbers zersetzen sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion in Metall und Kohlensäure.

Die Oxalsäure bildet zwei Reihen Aether:

Methyloxalsäure $\begin{array}{l}COOH\\|\\COO(CH_3)\end{array}$, und Oxalsäuremethyläther $\begin{array}{l}COO(CH_3)\\|\\COO(CH_3)\end{array}$, letzterer ein fester, bei 51° schmelzender, bei 162° siedender Körper, welcher zur Reindarstellung des Methylalkohols dient.

Aethyloxalsäure $COOH.COOC_2H_5$ und Oxalsäureäthyläther $COOC_2H_5.COOC_2H_5$: letzterer eine bei 186° siedende, durch Wasser allmählich in Oxalsäure und Alkohol zersetzbare Flüssigkeit.

Die Oxalsäure bildet ferner zwei Amidosubstitutionsproducte, die Oxaminsäure und das Oxamid.

Oxaminsäure $COOH.CONH_2$, durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniums zu erhalten:

$$COOH.COONH_4 - H_2O = COOH.CONH_2,$$

oder durch Kochen des Oxamids mit wässerigem Ammoniak, wobei das Ammoniumsalz der Aminsäure entsteht:

$$CONH_2.CONH_2 + H_2O = COONH_4.CONH_2,$$

ist ein weisses krystallinisches Pulver.

Oxamid $CONH_2.CONH_2$, durch Destillation des neutralen oxalsauren Ammoniums:

$$COONH_4.COONH_4 - 2H_2O = CONH_2.CONH_2,$$

oder aus Oxalsäureäther und wässerigem Ammoniak darstellbar:

$$COOC_2H_5.COOC_2H_5 + 2NH_3 = CONH_2.CONH_2 + 2C_2H_6O,$$

ist ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Mit Phosphorsäureanhydrid auf 150° erhitzt, giebt es Cyan:

$$CONH_2.CONH_2 = C_2N_2 + 2H_2O.$$

(Das Phosphorsäureanhydrid wirkt Wasser entziehend, weil es das Bestreben hat, sich in Phosphorsäure zu verwandeln.)

Das Cyan kann ebenso als das Nitril der Oxalsäure betrachtet werden, wie die Blausäure als Nitril der Ameisensäure, oder das Cyanmethyl als Nitril der Essigsäure. Unter Wasseraufnahme verwandeln sich, wie S. 63 erwähnt, alle Nitrile in die entsprechenden Säuren:

$$\underset{\text{Blausäure}}{HCN} + 2H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{HCO_2H} + NH_3$$

$$\underset{\text{Cyanmethyl}}{CH_3{-}CN} + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{-}CO_2H} + NH_3$$

$$\underset{\text{Cyan}}{CN.CN} + 4H_2O + \underset{\text{Oxalsäure.}}{CO_2H.CO_2H} + 2NH_3$$

Wie man aus Oxalsäureäther und Ammoniak Oxamid erhält, so erhält man aus Oxalsäureäther und den Aminbasen substituirte Oxamide, so z. B. mit Aethylamin das Diäthyloxamid etc.

Durch Phosphorpentachlorid wird das Oxamid in die sehr leicht zersetzbare Verbindung $CCl_2NH_2.CCl_2NH_2$ übergeführt, welche unter HCl Abspaltung zunächst in $CCl{=}NH.CCl{=}NH$, dann in $CN.CN$ übergeht. Wählt man statt des Oxamids Dimethyloxamid $CONHCH_3.CONHCH_3$ oder Diäthyloxamid, so erhält man durch Abspaltung von 3HCl aus den zuerst entstandenen Chlorverbindungen die Basen Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$ und Chloroxaläthylin $C_6H_9ClN_2$.

Thiosubstitutionsproducte des Aethans.

Die geschwefelten Abkömmlinge des Aethans sind nicht so zahlreich, wie die sauerstoffhaltigen, auch werden wir bei ihrer geringeren Wichtigkeit nur wenige von den bekannten hier aufführen.

Aethylmercaptan, $CH_3{-}CH_2(SH)$ oder C_2H_6S, entsprechend dem Aethylalkohol, ist durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium oder Aethylchlorid mit Kaliumsulfhydrat KHS darzustellen:

$$C_2H_5.KSO_4 + KSH = C_2H_5(SH) + K_2SO_4,$$

$$C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5(SH) + KCl.$$

Es ist eine farblose, höchst widrig riechende, bei 36°

siedende Flüssigkeit, ist wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether und wird durch rauchende Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt:

$$C_2H_5SH + O_3 = C_2H_5 . SO_3H.$$

An der Luft oxydirt es sich schnell zu Aethylbisulfid $(C_2H_5)_2S_2$. Destillirt man äthylschwefelsaures Kalium mit Schwefelkalium K_2S, so erhält man

Aethylsulfid, Schwefeläthyl, $(C_2H_5)_2S$ oder $C_4H_{10}S$ (dem Aether entsprechend). Farblose, knoblauchartig riechende, bei 91° siedende Flüssigkeit, welche durch rauchende Salpetersäure zu Diäthylsulfon $(C_2H_5)_2SO_2$ oxydirt wird.

Die Oxydation der Mercaptane zu Sulfonsäuren und der Sulfide zu Sulfonen haben wir bei dem Methylmercaptan (S. 36) kennen gelernt.

Das Aethylsulfid vereinigt sich direct mit Jodäthyl:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = (C_2H_5)_3SJ.$$

Die Constitution dieser Verbindung ist $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S < \begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}$. Sie ist das Jodid einer eigenthümlichen Base $(C_2H_5)_3S(OH)$, welche mit Säuren gerade so wie Kaliumhydrat unter Wasserabspaltung Salze bildet. Diese Verbindungen, in welchen der Schwefel als vierwerthiges Element auftritt, heissen Sulfinverbindungen, die von uns erwähnte Triäthylsulfinjodid etc.

Destillirt man äthylschwefelsaures Kalium mit Kaliumbisulfid, so erhält man das

Aethylbisulfid, Zweifach Schwefeläthyl $\begin{matrix} CH_3-CH_2-S \\ | \\ CH_3-CH_2-S \end{matrix}$ oder $C_4H_{10}S_2$. Ihm entspricht keine Sauerstoffverbindung. Es ist dem Aethylsulfid ähnlich und siedet bei 151°.

Sulfaldehyd, CH_3-CHS oder C_2H_4S, entsprechend dem Aldehyd. Er entsteht, wenn durch Aldehyd Schwefelwasserstoff geleitet wird. Zuerst bildet sich ein Oel, das durch Säuren zersetzt den Sulfaldehyd liefert. Er ist ein weisser, krystallinischer Körper, dem die Formel $3C_2H_4S = C_6H_{12}S_3$

zukommt, so dass er eigentlich dem Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$ entspricht.

Thiacetsäure, CH_3 COSH oder C_2H_4SO, entsprechend der Essigsäure. Phosphorpentasulfid, P_2S_5, und Essigsäure, oder Acetylchlorid, C_2H_3OCl, und Kaliumsulfhydrat, KHS, geben diese Säure:

$$5CH_3{}^{-}COOH + P_2S_5 = 5\,CH_3{}^{-}COSH + P_2O_5,$$

$$CH_3{}^{-}COCl + KHS = CH_3{}^{-}COSH + KCl.$$

Farblose, nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff zugleich riechende, bei 93° siedende Flüssigkeit, welche Salze und Aether bildet.

Durch Einwirkung von P_2S_5 auf Essigsäureanhydrid entsteht Thiacetsäureanhydrid $(CH_3.CO)_2S$, eine farblose, bei 121° siedende Flüssigkeit.

Endlich ist noch zu erwähnen die durch Einwirkung von schwefligsaurem Natrium oder Ammonium auf Jodäthyl zu erhaltende Aethylsulfonsäure, $C_2H_5SO_3H$, deren Salze gut bekannt sind. Sie ist identisch mit der durch Oxydation des Mercaptans erhaltenen.

Nitrogensubstitutionsproducte des Aethans*).

Aethylamin, $C_2H_5(NH_2)$ oder C_2H_7N, aus Jodäthyl und Ammoniak oder aus Cyansäureäthyläther und Kalilauge darstellbar, ist eine farblose, ammoniakalisch riechende, bei 18° siedende Flüssigkeit, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$ oder $C_4H_{11}N$, aus Jodäthyl und Ammoniak darstellbar, siedet bei 57°.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$ oder $C_6H_{15}N$, in gleicher Weise zu erhalten, siedet bei 96°.

Teträthylammoniumjodid, $(C_2H_5)_4NJ$, das Endproduct der Reaction von Ammoniak auf Jodäthyl, ist eine weisse Krystallmasse. Durch feuchtes Silberoxyd erhält man aus dem Jodid

*) Wir müssen überall auf die entsprechenden Methylverbindungen verweisen, um die theoretischen Deductionen nicht zu häufig zu wiederholen.

Teträthylammoniumhydrat, $(C_2H_5)_4N.OH$, eine dem Kaliumhydrat KOH ähnliche Base.

Durch Einwirkung von Aethylenchlorid, CH_2Cl-CH_2Cl, auf Ammoniak entstehen analoge Verbindungen:

Aethylendiamin $CH_2(NH_2).CH_2(NH_2)$ oder $C_2H_4(NH_2)_2$,

Diäthylendiamin $(C_2H_4)_2(NH)_2$,

Triäthylendiamin $(C_2H_4)_3N_2$.

Es sind Flüssigkeiten von basischem Charakter.

Das Glycolchlorhydrin vereinigt sich mit Ammoniak und Aminen, namentlich aber mit tertiären Aminbasen zu substituirten Ammoniumverbindungen, von denen die Verbindung mit Trimethylamin hervorzuheben ist: $CH_2(OH).CH_2.N(CH_3)_3Cl$, *Trimethyloxäthylammoniumchlorid*. Das *Hydrat* $CH_2(OH).CH_2.N(CH_3)_3OH$, ist auch in der Galle aufgefunden und ausserdem durch Einwirkung von Alkalien auf das im weissen Senfsamen vorkommende Sinapin erhalten worden und heisst *Cholin* oder *Sinkalin*. Es ist eine stark basische Verbindung, welche durch Jodwasserstoffsäure in $CH_2J.CH_2.N(CH_3)_3J$, Trimethyljodäthylammoniumjodid, übergeführt wird. Behandelt man dieses Jodid mit feuchtem Silberoxyd, so entsteht Jodsilber und das Oxyd

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \qquad | \\ CH_2-N(CH_3)_3 \end{array}$$

, welches auch aus der Gehirnsubstanz erhalten und *Neurin* genannt worden ist. Durch Oxydation von Cholin oder Neurin entsteht endlich das *Oxyneurin*

$$\begin{array}{l} CO-O \\ | \qquad | \\ CH_2N(CH_3)_3 \end{array}$$

, welches in der Runkelrübe (Beta vulgaris) vorkommt, *Betaïn* heisst, und auch durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Trimethylamin erhalten werden kann.

Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodäthyl entsteht *Nitroäthan*, $C_2H_5NO_2$ (isomer dem Salpetrigsäure-Aethyläther), eine bei 112° siedende Flüssigkeit.

Von den anderen Verbindungen, welche der C_2 Reihe angehören, erwähnen wir nur noch, indem wir auf die Derivate des Grubengases verweisen:

Aethylphosphin, $C_2H_5PH_2$, Siedep. 25°.
Diäthylphosphin, $(C_2H_5)_2PH$, Siedep. 85°.
Triäthylphosphin, $(C_2H_5)_3P$, Siedep. 127°.

Alle drei wie die entsprechenden Methylverbindungen zu erhalten. Sie können leicht oxydirt werden. Das Aethylphosphin zu *Aethylphosphinsäure*, $C_2H_5PO(OH)_2$, das Diäthylphosphin

zu Diäthylphosphinsäure, $(C_2H_5)_2PO(OH)$, und das Triäthylphosphin zu Triäthylphosphinoxyd, $(C_2H_5)_3PO$.

Triäthylarsin, $(C_2H_5)_3As$, bei 140° siedende, an der Luft rauchende und beim Erwärmen an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

Triäthylstibin, $(C_2H_5)_3Sb$, bei 158° siedende, an der Luft rauchende und dann sich entzündende Flüssigkeit.

Zinkäthyl, $(C_2H_5)_2Zn$, bei 118° siedende und sofort an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

Quecksilberäthyl, $(C_2H_5)_2Hg$, bei 159° siedende, äusserst giftige Flüssigkeit.

Alle in analogen Reactionen wie die Methylverbindungen zu erhalten.

Endlich einige zusammengesetzte Aether:

Cyanäthyl, $C_2H_5{}^-CN$, zu erhalten aus äthylschwefelsaurem Kalium und Cyankalium. Aetherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 98° siedet und sich durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in Ammoniak und Propionsäure zersetzt; es ist also die Brücke, um von der C_2 Reihe in die C_3 Reihe zu gelangen:

$$C_2H_5{}^-CN + 2H_2O = \underset{\text{Propionsäure.}}{C_2H_5{}^-COOH} + NH_3.$$

Es heisst deshalb Propionitril.

Es vereinigt sich mit Salzsäure und Alkohol zu salzsaurem Propionimidoäther $C_2H_5 . C(NH)OC_2H_5 . HCl$, aus welchem durch Ammoniak das salzsaure Propionamidin $C_2H_5 . C(NH)NH_2 . HCl$ erhalten wird.

Isocyanäthyl, Aethylcarbylamin, $C_2H_5{}^-NC$, zu erhalten aus Jodäthyl und Cyansilber. Widerlich bitter riechende Flüssigkeit, welche bei 79° siedet. Es zerlegt sich durch Säuren sofort in Aethylamin und Ameisensäure:

$$C_2H_5{}^-NC + 2H_2O = C_2H_5(NH_2) + CH_2O_2.$$

Cyansäure-Aethyläther, $CNO^-C_2H_5$, erhalten aus Chlorcyan und Natriumalkoholat:

$$CNCl + NaOC_2H_5 = CNOC_2H_5 + NaCl,$$

ist eine nicht ohne Zersetzung destillirbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche mit Kaliumhydrat in Kaliumcyanat und Alkohol sich zersetzt:

$$CNO . C_2H_5 + KHO = CNOK + C_2H_5OH.$$

Isocyansäure-Aethyläther, $CON^-C_2H_5$, erhalten durch trockene Destillation von cyansaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium. Farblose Flüssigkeit mit starkem, die Augen reizendem Geruch, bei 60° siedend. Mit ihm zugleich entsteht der

Isocyanursäure-Aethyläther, $C_3O_3N_3 . (C_2H_5)_3$; grosse

bei 85° schmelzende Krystalle, die bei 276° sieden. Mit Kali gekocht zerfällt sowohl der Isocyansäureäther wie der Isocyanursäureäther in Aethylamin und kohlensaures Kalium:

$$CON . C_2H_5 + 2KHO = K_2CO_3 + C_2H_5NH_2$$

Sulfocyanäthyl, $CNS . C_2H_5$. Erhalten durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Sulfocyankalium. Unangenehm riechende, bei 146° siedende Flüssigkeit. Mit nascirendem Wasserstoff giebt es Blausäure und Aethylmercaptan:

$$CNS\ C_2H_5 + H_2 = CNH + C_2H_5SH.$$

Aethylsenföl, $CSN . C_2H_5$. Erhalten wie das Methylsenföl, ist eine farblose, nach Senföl riechende, bei 134° siedende Flüssigkeit. Mit nascirendem Wasserstoff giebt es Aethylamin und Methylsulfaldehyd:

$$CSN\ C_2H_5 + 2H_2 = CH_2S + C_2H_5(NH_2).$$

C_3 Reihe.

Propylverbindungen.

Alle Verbindungen, welche drei an einander haftende Kohlenstoffe enthalten, leiten sich von dem Kohlenwasserstoffe $CH_3{}^-CH_2{}^-CH_3$ her, dem Propylwasserstoff oder Propan her. Die Mannigfaltigkeit der Derivate und die Zahl der Isomerien ist natürlich in dieser Reihe schon bedeutend grösser, als in der Aethanreihe, doch werden nur die wichtigsten unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen können, da die meisten hier nicht angeführten Verbindungen leicht aus den Derivaten des Aethans und des Methans abgeleitet werden können.

Sobald im Propan ein Wasserstoffatom durch ein anderes einwerthiges Atom oder eine Atomgruppe ersetzt wird, können schon zwei isomere Verbindungen entstehen. Es ist nämlich nicht gleichgültig, ob das eintretende Atom den Wasserstoff eines der beiden CH_3 oder des CH_2 ersetzt.

Man nennt die Verbindungen, bei welchen der Austausch in der CH_3 Gruppe stattgefunden hat, Propylverbindungen, z. B. $CH_3 . CH_2 . CH_2Cl$ Propylchlorid, diejenigen dagegen, bei welchen das CH_2 verändert worden ist, Isopropylverbindungen, z. B. $CH_3 . CHCl . CH_3$ Isopropylchlorid.

Der Propylwasserstoff oder das Propan ist wenig gekannt. Zunächst leitet sich davon ab Propylen $CH_3{}^-CH{=}CH_2$, welches durch Erhitzen von Allyljodid C_3H_5J mit Jodwasserstoffsäure:

$$C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + J_2,$$

ferner von Isopropyljodid mit Kalilauge entsteht:

$$C_3H_7J + KHO = C_3H_6 + KJ + H_2O.$$

Das Propylen ist ein Gas, welches sich mit Jodwasserstoffsäure zu Isopropyljodid vereinigt:

$$C_3H_6 + HJ = C_3H_7J = CH_3{}^-CHJ^-CH_3.$$

Ferner das Trimethylen
$$\begin{array}{c} CH_2\text{—}CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array}$$
welches durch Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ entsteht und gleichfalls gasförmig ist.

Endlich ist ein dem Acetylen entsprechender Kohlenwasserstoff der C_3Reihe bekannt, das

Allylen $CH_3\text{—}C{\equiv}CH$ oder C_3H_4, welches beim Kochen von Propylenbromid $CH_3\text{—}CHBr\text{—}CH_2Br$ mit alkoholischer Kalilauge sich bildet:

$$CH_3\text{—}CHBr\text{—}CH_2Br + 2KHO = CH_3\text{—}C{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O.$$

Es ist ein farbloses Gas, welches wie das Acetylen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder von Silbernitrat explodirende Niederschläge erzeugt. Es vereinigt sich mit Brom zu den zwei Verbindungen Allylendibromid $CH_3CBr{=}CHBr$ u. Allylentetrabromid: $CH_3\text{—}CBr_2\text{—}CHBr_2$.

Propylchlorid $CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2Cl$ oder C_3H_7Cl. Farblose, bei 46^0 siedende Flüssigkeit. Aus dem normalen Propylalkohol durch gasförmige Salzsäure erhalten.

Isopropylchlorid $CH_3\text{—}CHCl\text{—}CH_3$ oder C_3H_7Cl. Aus dem Isopropylalkohol erhalten. Siedet bei 37^0. Beide sind angenehm riechende, dem Aethylchlorid ähnliche Flüssigkeiten.

Propylbromid, $CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2Br$ oder C_3H_7Br. Siedep. 71^0.

Isopropylbromid, $CH_3\text{—}CHBr\text{—}CH_3$ oder C_3H_7Br. Siedepunkt 61^0.

Beide, aus den entsprechenden Alkoholen durch gasförmige Bromwasserstoffsäure zu erhalten, gleichen vollkommen dem Aethylbromid.

Propyljodid, $CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2J$ oder C_3H_7J. Sdp. 102^0.

Isopropyljodid, $CH_3\text{—}CHJ\text{—}CH_3$ oder C_3H_7J. Sdp. 89^0.

Beide, aus den entsprechenden Alkoholen durch gasförmige Jodwasserstoffsäure erhalten, sind dem Jodäthyl ähnliche, farblose und angenehm riechende Flüssigkeiten.

Propylenchlorid, $CH_3\text{—}CHCl\text{—}CH_2Cl$ oder $C_3H_6Cl_2$, entsteht, wenn Propylen und Chlor zusammentreffen. Es siedet bei 97^0.

Der Theorie nach sind vier Dichlorsubstitute des Propylwasserstoffs möglich: 1) $CH_3\text{—}CHCl\text{—}CH_2Cl$ (Siedepunkt 97^0); 2) $CH_2Cl\text{—}CH_2\text{—}CH_2Cl$ (Sdp. 117^0); 3) $CH_3\text{—}CH_2\text{—}CHCl_2$ (Sdp. 85^0); 4) $CH_3\text{—}CCl_2\text{—}CH_3$ (Sdp. 70^0); alle vier $C_3H_6Cl_2$ zusammengesetzt.

Von Interesse sind noch das Trimethylenbromid $CH_2Br\text{—}CH_2\text{—}CH_2Br$, aus Allylbromid und Bromwasserstoffsäure bei niederer Temperatur, und Propylenbromid $CH_3\text{—}CHBr\text{—}CH_2Br$, aus Allylbromid und Bromwasserstoffsäure bei 100^0 zu erhalten:

$$C_3H_5Br + HBr = C_3H_6Br_2.$$

In beiden Fällen addirt sich HBr zu $CH_2=CH-CH_2Br$ (Allylbromid), aber bei niederer Temperatur zu $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$, bei höherer Temperatur zu $CH_3-CHBr-CH_2Br$.

Propylalkohol, $CH_3-CH_2-CH_2(OH)$ oder C_3H_8O. Er kommt in geringer Menge unter den Gährungsproducten des Zuckers, also im Rohspiritus, vor.

Er ist ferner synthetisch auf folgendem Wege aus dem Cyanäthyl dargestellt worden. Das Cyanäthyl wurde durch Kochen mit Kalilauge in Propionsäure übergeführt:

$$C_2H_5-CN + 2H_2O = C_2H_5-COOH + NH_3,$$

die Propionsäure in ihr Kalksalz verwandelt und der bei 100° gut getrocknete propionsaure Kalk mit trockenem ameisensaurem Kalk der Destillation unterworfen:

$$(C_2H_5 . COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca = 2C_2H_5 . CHO + 2CaCO_3.$$

Man erhielt so den Aldehyd der C_3 Reihe, den Propionaldehyd, welcher durch Natriumamalgam, d. h. durch nascirenden Wasserstoff, in den Propylalkohol verwandelt wurde:

$$C_2H_5-CHO + H_2 = C_2H_5-CH_2(OH) \text{ oder } CH_3-CH_2-CH_2(OH).$$

Der Propylalkohol ist eine angenehm alkoholisch riechende, mit Wasser mischbare, bei 98° siedende Flüssigkeit.

In allen seinen Reactionen verhält sich der Propylalkohol, ebenso wie der gleich zu erwähnende Isopropylalkohol, analog dem Aethyl- und Methylalkohol. Die Halogensubstitute, die Aether und zusammengesetzten Aether beider Alkohole werden auf dieselbe Weise dargestellt wie die entsprechenden Derivate der C_2-Reihe aus dem Aethylalkohol.

Isopropylalkohol, $CH_3-CH(OH)-CH_3$ oder C_3H_8O. Er entsteht gleichfalls in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers und findet sich daher im Rohspiritus. Er wird gewöhnlich künstlich dargestellt:

1) Man erhitzt Glycerin, $C_3H_8O_3$, mit Jodwasserstoffsäure und erhält so Isopropyljodid:

$$C_3H_8O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O,$$

welches mit Bleihydrat und Wasser gekocht Isopropylalkohol liefert:

$$2C_3H_7J + Pb(OH)_2 = 2C_3H_8O + PbJ_2.$$

2) durch Reduction des Acetons C_3H_6O mittelst Natriumamalgam:

$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3-CO-CH_3} + H_2 = CH_3-CH(OH)-CH_3.$$

Er ist eine dem normalen Propylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit, siedet jedoch schon bei 83°.

Durch Oxydation des normalen Propylalkohols erhält man den Propionaldehyd, $CH_3{}^-CH_2{}^-CHO$, und die Propionsäure, $CH_3{}^-CH_2{}^-COOH$; durch Oxydation des Isopropylalkohols dagegen erhält man zunächst Aceton, $CH_3{}^-CO^-CH_3$, bei weiterer Oxydation wird das Molecül gespalten, und man erhält Ameisensäure und Essigsäure, oder vielmehr bei der leichten Oxydirbarkeit der Ameisensäure: Kohlensäure und Essigsäure. Es ist also die Oxydirung des Alkohols, welche den sicheren Aufschluss giebt, ob das OH an einem ursprünglichen CH_3 oder einem CH_2 sich befindet.

Das erste Oxydationsproduct des Propylalkohols ist der Propionaldehyd, $CH_3{}^-CH_2{}^-CHO$ oder C_3H_6O. Ausser durch Oxydation des Propylalkohols kann er durch Destillation eines Salzes der Propionsäure mit einem Salz der Ameisensäure erhalten werden. Er ist eine farblose, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit von erstickendem, aldehydartigem Geruch, siedet bei 49°, reducirt Silberlösung und oxydirt sich schon an der Luft zu Propionsäure.

Das erste Oxydationsproduct des Isopropylalkohols ist das **Aceton,** Dimethylketon, $CH_3{}^-CO^-CH_3$ oder C_3H_6O. Das Aceton entsteht bei der trockenen Destillation mancher organischen Stoffe, des Zuckers, der Weinsäure etc. und bildet einen Bestandtheil der Destillationsproducte des Holzes, ist daher im rohen Holzgeist enthalten. Es entsteht ferner durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid:

$$(CH_3)_2Zn + 2CH_3{}^-COCl = 2CH_3{}^-CO^-CH_3 + ZnCl_2.$$

Endlich entsteht es, und das ist die vorzüglichste Darstellungsmethode, durch trockene Destillation essigsaurer Salze:

$$\begin{matrix} CH_3{}^-COONa \\ +CH_3{}^-COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + Na_2CO_3.$$

Es ist eine wasserhelle, eigenthümlich riechende, bei 56° siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit.

Durch Oxydation geht das Aceton, wie schon erwähnt, in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) über, durch Reduction (mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung) in Isopropylalkohol:

$$CH_3{}^-CO^-CH_3 + 3O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{}^-COOH} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CHOOH}$$

$$CH_3{}^-CO^-CH_3 + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol.}}{CH_3{}^-CH(OH)^-CH_3}.$$

Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen.

Im Aceton lässt sich für Wasserstoff Chlor substituiren, und zwar durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Aceton:

C_3H_6O Aceton,

C_3H_5ClO Monochloraceton, farblose, zu Thränen reizende, bei 119° siedende Flüssigkeit.

$C_3H_4Cl_2O$ Dichloraceton, bei 120° siedend. Ihre Constitution ist $CHCl_2.CO.CH_3$. Die ihr isomere Verbindung, symmetrisches Dichloraceton, $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$ bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 43° und siedet bei 172—174°.

$C_3H_3Cl_3O$ Trichloraceton, $CCl_3.CO.CH_3$, siedet bei 170—172°.

$C_3H_2Cl_4O$ Tetrachloraceton,

C_3HCl_5O Pentachloraceton, siedet bei 190°.

C_3Cl_6O Perchloraceton, siedet bei 200°.

Es sind farblose Flüssigkeiten von heftigem Geruch. Die höher gechlorten Acetone, Trichloraceton etc., vereinigen sich mit Wasser zu krystallisirenden Hydraten, gleichen demnach in dieser Beziehung dem Chloral.

Durch gasförmige Salzsäure oder concentrirte Schwefelsäure wird das Aceton condensirt, d. h. es vereinigen sich mehrere Molecüle unter Abspaltung von Wasser zu einem Molecüle. Hervorzuheben sind: Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$ (farblose, bei 130° siedende Flüssigkeit):

$$2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O,$$

Phoron, $C_9H_{14}O$ (bei 28° schmelzende und bei 196° siedende Krystalle):

$$3C_3H_6O - 2H_2O = C_9H_{14}O$$

und Mesitylen, C_9H_{12}:

$$3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12}.$$

Dem Mesitylen werden wir bei den sog. aromatischen Körpern noch begegnen.

In gleicher Weise findet durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Aceton mit einem Aldehyd unter Wasserabspaltung Condensation statt, z. B. $CH_3.CHO + CH_3.CO.CH_3 = CH_3.CH{=}CH.CO.CH_3$.

Wie Salzsäure wirken auch die Alkalien condensirend auf das Aceton ein. Das Ammoniak bewirkt hierbei gleichzeitig den Austausch von Hydroxyl gegen die Amidogruppe.

Die Condensation des Acetons erfolgt ebenso wie die des Aldehyds in zwei Phasen. Zunächst lagern sich nämlich zwei Molecüle aneinander, im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO + CH_3.CO.CH_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH).CH_2.CO.CH_3$$

und es entsteht als Zwischenproduct ein Diaceton, welches unter Abspaltung von H_2O in Mesityloxyd übergeht:

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C(OH).CH_2.CO.CH_3 = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{=}CH.CO.CH_3 + H_2O,$$

gerade so wie der Aldehyd bei der Condensation durch Salzsäure zunächst in Aldol und erst dann in Crotonaldehyd übergeht (vergl. S. 88):

$$CH_3.CHO + CH_3.CHO = \underset{\text{Aldol.}}{CH_3.CH(OH).CH_2.CHO}$$

$$\underset{\text{Aldol.}}{CH_3.CH(OH).CH_2.CHO} = \underset{\text{Crotonaldehyd.}}{CH_3.CH{=}CH.CHO} + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Ammoniak bildet sich nun hauptsächlich die vom Diaceton sich herleitende Verbindung $\frac{CH_3}{CH_3}{>}C(NH_2).CH_2.CO.CH_3$, das Diacetonamin, eine stark basische Substanz, welche mit Säuren Salze bildet und bei der Destillation zum grössten Theil in Ammoniak und Mesityloxyd zerfällt.

Wie die Bezeichnung des Acetons als Dimethylketon vorhersehen lässt, können ähnliche Körper, „Ketone", auch erhalten werden, in denen statt der Methyle zwei andere und selbst unter einander verschiedene Kohlenwasserstoffreste enthalten sind. Das Aceton kann ja betrachtet werden als eine Verbindung, in welcher die am CO freiwirkenden beiden Affinitäten durch zwei CH_3 gesättigt sind.

Auch ist unter den Darstellungsmethoden des Acetons schon eine angegeben, welche sich leicht variiren lässt, um solche „gemischte Ketone" zu erhalten. Zinkmethyl und Chloracetyl geben Aceton, Zinkäthyl und Chloracetyl geben natürlich Methyläthylketon, $CH_3{-}CO{-}C_2H_5$, Zinkäthyl und Chlorpropionyl, $C_2H_5{-}COCl$ geben Diäthylketon, $C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5$ u. s. f. Aber noch auf anderem Wege ist die Möglichkeit gegeben, solche gemischte Ketone zu erhalten, wie überhaupt Ketone höherer Ordnung. So wie man durch Destillation eines essigsauren Salzes Aceton erhält, erhält man durch Destillation eines Salzes einer höher constituirten Säure ein Keton höherer Ordnung, z. B. durch Destillation eines propionsauren Salzes Diäthylketon:

$$\begin{array}{l} C_2H_5{-}COONa \\ + C_2H_5{-}COONa \end{array} = \frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}CO + Na_2CO_3,$$

ferner durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und propionsaurem Salze Methyläthylketon:

$$\begin{matrix} CH_3{}^-COONa \\ +\,C_2H_5{}^-COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!CO + Na_2CO_3.$$

Nimmt man statt des essigsauren Salzes ein ameisensaures Salz, so erhält man den Aldehyd der betreffenden Säure, da alsdann von den zwei freien Affinitäten des CO die eine durch einen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch H neutralisirt wird:

$$\begin{matrix} CH_3{}^-COONa \\ HCOONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!>\!CO + Na_2CO_3.$$

Die Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!>\!CO$ ist aber, wie man leicht sieht, nichts anderes als $CH_3{}^-COH$, d. h. C_2H_4O, Aldehyd. Auf dieser Methode beruht die Darstellung mancher Aldehyde höherer Ordnung. Es sind demnach die Ketone Aldehyde, in welchen das H des COH durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht ist.

In den meisten Reactionen verhalten sich die Ketone wie die Aldehyde, mit denen sie das gemein haben, dass in ihnen an einem Kohlenstoffatom ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom sich befindet, die Gruppe $C{=}O$, und dass sie diese doppelte Bindung leicht zur einfachen lösen und auch das Sauerstoffatom zuweilen gegen zweiwerthige Radicale austauschen lassen.

1) Die Ketone vermögen ebenso wie die Aldehyde sich zu condensiren, wie wir eben beim Aceton kennen gelernt haben.

2) Die Ketone werden ebenso wie die Aldehyde durch Natriumamalgam reducirt und liefern hierbei stets secundäre Alkohole:

$$CH_3 . CO . CH_3 + H_2 = CH_3 . CH(OH) . CH_3.$$

Als Zwischenproducte bei der Reduction entstehen, indem je zwei Mol. des Ketons zwei Atome H aufnehmen, sog. Pinakone, z. B.

$$2\,(CH_3)_2 . CO + H_2 = (CH_3)_2 . C(OH) . C(OH) . (CH_3)_2 = C_6H_{14}O_2.$$

Die Pinakone sind demnach Glycole. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei der Behandlung mit Säuren leicht 1 Mol. H_2O abspalten und in die sog. Pinakoline übergehen, z. B.

$$C_6H_{14}O_2 - H_2O = C_6H_{12}O = (CH_3)_3 . C . CO . CH_3.$$

Die Pinakoline sind wiederum Ketone; das aus dem Aceton zu erhaltende Pinakolin Tertiärbutyl-Methylketon.

3) Die Ketone vereinigen sich wie die Aldehyde mit Blausäure zu Cyanverbindungen: $(CH_3)_2 . CO + HCN = (CH_3)_2 . C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$, ferner mit sauren schwefligsauren Alkalien zu meist schwer löslichen krystallinischen Verbindungen, z. B.

$$(CH_3)_2 . CO + NaHSO_3 = (CH_3)_2 . C\!<\!\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}.$$

4) Endlich setzen sich die Ketone ebenso wie die Aldehyde mit Hydroxylamin in der Weise um, dass statt des O die Oximidogruppe N(OH) eintritt, z. B. $CH_3 . CO . CH_3 + NH_2OH = CH_3 . C(NOH) . CH_3 + H_2O$. Diese Verbindungen, Acetoxime genannt (die vom Aceton selbst sich herleitende heisst Dimethylacetoxim), zeichnen sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und sind unzersetzt destillirbar.

Dagegen unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihre geringe Oxydationsfähigkeit, nur durch starke Oxydationsmittel werden sie angegriffen. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung geben sie keinen Silberspiegel.

Bei der Oxydation zerfallen die Ketone in zwei Säuren niederer Kohlenstoffreihen, z. B. $CH_3 . CO . CH_3 + 3O = CH_3 . COOH + CHOOH$. Hierbei bleibt die CO-Gruppe regelmässig in Verbindung mit dem niedrigeren Kohlenwasserstoffrest, z. B. $C_4H_9 . CO . C_2H_5 + 3O = C_4H_8O_2 + C_2H_5 . COOH$.

Propionsäure, $CH_3{}^-CH_2{}^-COOH$ oder $C_3H_6O_2$. Sie ist das zweite Oxydationsproduct des normalen Propylalkohols und kann durch Oxydation desselben erhalten werden. Ferner entsteht sie durch Kochen von Cyanäthyl mit Kali:

$$C_2H_5{}^-CN + KHO + H_2O = C_2H_5{}^-COOK + NH_3.$$

Auch als in der Natur vorkommend (im Schweiss, im Magensaft, in den Blüthen der Schafgarbe) ist sie nachgewiesen worden. Sie ist eine bei 140° destillirende Flüssigkeit, von scharfem, der Essigsäure ähnlichem Geruch. Sie ist mit Wasser mischbar, lässt sich aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser daraus abscheiden und schwimmt als ein Oel darauf. Daher ist ihr Name (erste fette Säure) abgeleitet und auf die anderen Verbindungen dieser Reihe übertragen worden.

Man hat chlorirte, bromirte etc. Substitutionsproducte daraus dargestellt, ferner das Anhydrid $(C_2H_5 . CO)_2O$, das Chlorpropionyl, $C_2H_5{}^-COCl$, viele Salze, die Aether etc., deren Eigenschaften sich leicht aus denen der entsprechenden Acetylverbindungen ergeben.

Propylenglycol. Es giebt zwei isomere Glycole der Propylreihe, 1) $CH_2(OH) . CH_2 . CH_2(OH)$, 2) $CH_3 . CH(OH) . CH_2(OH)$.

Das erste Glycol ist das normale Propylenglycol, das andere das Isopropylenglycol. Das erste siedet bei 216°, das zweite bei 186°. Beide sind ölartige Flüssigkeiten, und von beiden sind die Chlorhydrine, die Acetate etc. dargestellt worden. Man stellt sie aus den beiden Propylenbromiden in derselben Weise her, wie das Aethylenglycol aus dem Aethylenbromid.

Durch Oxydation entsteht aus dem normalen Propylglycol die normale

Propylglycolsäure, Aethylenmilchsäure, Hydracrylsäure, $CH_2(OH)^-CH_2^-COOH$ oder $C_3H_6O_3$. Dieselbe ist ein Syrup, welcher der gleich zu beschreibenden gewöhnlichen Milchsäure sehr ähnlich ist; jedoch sind ihre Salze von denen der Milchsäure verschieden. Sie lässt sich synthetisch darstellen.

Aethylenglycol, $CH_2(OH)^-CH_2(OH)$, wird durch Salzsäure in Aethylenglycolchlorhydrat (Glycolchlorhydrin), $CH_2(OH)^-CH_2Cl$, übergeführt, dieses durch Cyankalium in das Cyanid, $CH_2(OH)^-CH_2^-CN$ verwandelt, und endlich das Cyanid durch Kochen mit Kali in die Aethylenmilchsäure umgesetzt:

$$CH_2(OH)^-CH_2^-CN + KHO + H_2O = CH_2(OH)^-CH_2^-COOK + NH_3.$$

Die Aethylenmilchsäure ist als Glycolsäure sowohl Alkohol wie Säure. Durch Oxydation geht der alkoholische Theil $CH_2(OH)$ in Carboxyl $CO(OH)$ über, und man erhält $CO(OH)^-CH_2^-CO(OH)$ Malonsäure. Beim Erhitzen spaltet sie H_2O ab und geht in Acrylsäure $C_3H_4O_2$ über:

$$CH_2(OH)^-CH_2^-CO_2H = CH_2{=}CH^-CO_2H + H_2O.$$

Durch Oxydation des Isopropylglycols erhält man die

Isopropylglycolsäure oder gewöhnliche **Milchsäure,** *acidum lacticum*, $CH_3^-CH(OH)^-COOH$. Die Milchsäure kommt in der sauren Milch und in manchen Pflanzenextracten vor, entsteht aus dem Zucker bei einer eigenthümlichen Gährung desselben, der sogenannten Milchsäuregährung, und ist daher in vielen sauren gegohrenen Flüssigkeiten enthalten (Sauerkraut etc.). Auch auf synthetischem Wege kann sie dargestellt werden.

Erwärmt man nämlich Aldehyd und Blausäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich zuerst ein Product, welches die Elemente des Aldehyds und der Blausäure enthält:

$$CH_3^-CHO + CNH = CH_3^-CH(OH)^-CN,$$

also ein Cyanid ist und als solches durch Austausch des Stickstoffs gegen die Gruppe OOH in Milchsäure übergeht:

$$CH_3^-CH(OH)^-CN + 2H_2O = CH_3^-CH(OH)^-COOH + NH_3.$$

Wie also die Aethylenmilchsäure aus dem Aethylenglycol sich bildet, so bildet die gewöhnliche Milchsäure sich aus

dem Aldehyd (d. h. aus dem hypothetischen Aethylidenglycol) $CH_3 . CH(OH)_2$.

Man stellt sie dar, indem man Milchzucker mit faulem Käse, Kreide und Wasser einige Tage bei 30—35° stehen lässt. Es entsteht milchsaurer Kalk, den man mit Schwefelsäure zerlegt.

Sie bildet einen Syrup von saurem Geschmack, ist mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung zunächst in Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5 (2 C_3H_6O_3 - H_2O = C_6H_{10}O_5)$, und bei 260° in Lactid, $C_6H_8O_4 = CH_3 . CH . O^-CO$

$\qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad \diagdown$

$\qquad\qquad\qquad\qquad CO^-CH.O^-CH_3$.

Das Lactid bildet rhombische Tafeln, die bei 124.5° schmelzen, wenig in Wasser sich lösen und bei längerer Berührung damit in Milchsäure sich zurückverwandeln.

Von den Salzen der Milchsäure sind zu erwähnen:

Milchsaures Magnesium, *Magnesia lactica*, $(C_3H_5O_3)_2Mg + 3 H_2O$, durch Neutralisation von Milchsäure mit Magnesiumcarbonat darstellbar, bildet kleine, bitter schmeckende, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle.

Milchsaures Zink, *Zincum lacticum*, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, ebenfalls durch Neutralisation von Milchsäure mit Zinkcarbonat zu erhalten, bildet nadelförmige, in kaltem Wasser schwer (in 58 Thln.) lösliche Krystalle.

Milchsaures Eisen, *Ferrum lacticum*, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 6H_2O$, bildet ein gelbgrünes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver.

Beide isomere Milchsäuren sind, wie bereits bei der Aethylenmilchsäure angedeutet worden ist, als Homologe der Aethyglycolsäure zum Theil Alkohol, zum Theil Säure und zeigen deshalb dieselben Eigenthümlichkeiten, wie die Aethylglycolsäure. Sie bilden also Aethersäuren (Aethylmilchsäure), $CH_3^-CH(OC_2H_5)^-COOH$, und zusammengesetzte Aether (Milchsäureäther), $CH_3^-CH(OH)^-COO(C_2H_5)$, ferner Aminsäuren (Lactaminsäure oder Alanin, wenn das NH_2 das alkoholische Hydroxyl ersetzt, z.B. $CH_3 . CHNH_2 . CO_2H$) und Amide (Lactamid, wenn NH_2 das Hydroxyl des COOH ersetzt, z. B. $CH_3 . CHOH . CONH_2$).

In den beiden Milchsäuren tritt die Verschiedenheit ausser in den Oxydationsproducten (die Aethylenmilchsäure oxydirt sich zu Malonsäure: $COOH^-CH_2^-COOH = C_3H_4O_4$, die gewöhnliche Milchsäure zunächst zu Brenztraubensäure, $CH_3^-CO^-COOH = C_3H_4O_3$, welche aber sofort zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt wird), noch am Hervorstechendsten in den Zinksalzen hervor. Das äthylenmilchsaure Zink krystallisirt mit $4H_2O$ und ist in Wasser leicht löslich, das milchsaure Zink dagegen ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

In dem Muskelsafte kommt eine Milchsäure vor, die soge-

nannte Fleischmilchsäure, welche sich von der gewöhnlichen Milchsäure durch ihr Vermögen, die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts zu drehen und durch ihr Zinksalz, welches mit $2H_2O$ krystallisirt und leicht in Wasser löslich ist, unterscheidet. Sie ist eine eigenthümliche Modification der Gährungsmilchsäure.

Malonsäure, $COOH^-CH_2^-COOH$ oder $C_3H_4O_4$. Sie ist das Oxydationsproduct der Aethylenmilchsäure, wird aber aus der Cyanessigsäure $CH_2(CN).CO_2H$ dargestellt.

Man führt Monochloressigsäure durch Cyankalium in Cyanessigsäure und diese durch Kochen mit Kali in Malonsäure über. Sie ist ein krystallisirender, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Körper, der bei 132° schmilzt und in höherer Temperatur sich zu Kohlensäure und Essigsäure zersetzt. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale.

Ihr Aethyläther $CH_2(CO_2C_2H_5)_2$ vermag ebenso wie der Acetessigäther 1 Atom Natrium aufzulösen und eine Verbindung zu liefern, die mit den Chloriden, Bromiden etc. leicht sich umsetzt und einen bequemen Weg zur Synthese complicirterer zweibasischer Säuren darbietet, z. B.

$$CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_5Br = NaBr + \underset{\text{Aethylmalonsäureäther.}}{C_2H_5 . CH(CO_2C_2H_5)_2}$$

Brenztraubensäure, $CH_3^-CO^-COOH$ oder $C_3H_4O_3$, wird durch Destillation der Traubensäure dargestellt:

$$\underset{\text{Traubensäure.}}{C_4H_6O_6} = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$$

Sie entsteht auch durch Zersetzung des Acetylcyanids $CH_3.CO.CN$ mit Salzsäure und ist eine farblose, stechend riechende, bei 165° unter theilweiser Zersetzung siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit. Sie ist einbasisch. Durch nascirenden Wasserstoff geht sie in Milchsäure über:

$$CH_3^-CO^-COOH + H_2 = CH_3^-CH(OH)^-COOH;$$

ebenso wie Aceton in Isopropylalkohol.

Wir haben bis jetzt nur diejenigen Oxydationsproducte des Propans betrachtet, in welchen der Wasserstoff eines oder zweier Kohlenstoffatome oxydirt war. Findet diese Oxydation in allen drei Kohlenstoffatomen statt, so erhalten wir zuerst das Glycerin.

Glycerin, Oelsüss, *Glycerinum*,

$$CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2(OH) \text{ oder } C_3H_8O_3.$$

Das Glycerin kommt in fast allen vegetabilischen und animalischen Fetten und Oelen vor. Die Fette und Oele sind

nämlich die zusammengesetzten Aether des Glycerins mit einbasischen Säuren von hohem Kohlenstoffgehalt (Oelsäure, Stearinsäure etc.), in welchen alle drei Hydroxyl-Wasserstoffe des Glycerins durch diese Säurereste vertreten sind. In geringer Menge entsteht Glycerin bei der alkoholischen Gährung des Zuckers (ca. 3 Proc. des vergohrenen Zuckers).

Man stellt es fabrikmässig dar, indem man Fette mit überhitztem Wasserdampf zersetzt.

Es ist eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit von 1.28 spec. Gew., besitzt einen süssen Geschmack und ist mit Wasser und Alkohol mischbar. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Es destillirt, wenn es ganz rein ist, ohne Zersetzung bei 290°, wenn es dagegen nicht vollständig rein ist, zersetzt es sich bei ca. 275° in Aroleïn (s. später) und Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es leicht destillirbar.

Das Glycerin vermag mit Säuren drei Reihen von Aethern zu bilden, weil es drei alkoholische Hydroxyle besitzt. Wir erwähnen nur die Essigäther des Glycerins, Acetine genannt:

Monacetin $CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2O(C_2H_3O)$,

Diacetin $CH_2(OH)^-CHO(C_2H_3O)^-CH_2O(C_2H_3O)$,

Triacetin $CH_2O(C_2H_3O)^-CHO(C_2H_3O)^-CH_2O(C_2H_3O)$,

ferner die stearinsauren und ölsauren Aether, Stearine und Oleïne, welche wir bei den Fetten zu erwähnen Gelegenheit haben werden. Wie mit den Säureresten zusammengesetzte Aether, so kann das Glycerin mit den Alkoholresten wirkliche Aether bilden, Monäthylglycerin, Diäthylglycerin, Triäthylglycerin u. s. f.

Ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure liefert bekanntlich bei 110° Ameisensäure. Diese Reaction beruht darauf, dass sich zuerst der primäre Oxalsäureäther des Glycerins bildet, welcher durch Erhitzen auf 110° unter Kohlensäureentwickelung in den Ameisensäureäther umgewandelt wird:

$$\underbrace{CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2O\,.\,CO\,.\,COOH}_{\text{Oxalsäureäther des Glycerins}}$$

$$= \underbrace{CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2O\,.\,CHO}_{\text{Ameisensäureäther des Glycerins.}} + CO_2$$

Der so entstandene Ameisensäureäther zerfällt seinerseits beim Kochen mit Wasser in Glycerin und Ameisensäure:

$$C_3H_5(OH)_2\,.\,O\,.\,CHO + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + CH_2O_2.$$

Erhitzt man aber den bei 110° entstandenen Ameisensäureäther des Glycerins ohne Zusatz von Wasser auf 180°, so findet abermals eine Entwickelung von Kohlensäure statt, zugleich spaltet sich jedoch Wasser ab und es entsteht Allylalkohol C_3H_5OH (s. später):

$$C_3H_5(OH)_2\,.\,OCHO = CO_2 + H_2O + C_3H_5(OH).$$

Tropft man Glycerin in ein abgekühltes Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht der Glycerinsalpetersäureäther, fälschlich Nitroglycerin genannt:

$$CH_2(ONO_2)-CH(ONO_2)-CH_2(ONO_2) = C_3H_5(ONO_2)_3,$$

ein blassgelbes, leicht heftig explodirendes Oel, welches als Sprengmittel benutzt wird. Mit Infusorienerde (Kieselguhr) vermischt, führt es den Namen Dynamit.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt bildet das Glycerin die Glycerinschwefelsäure, $C_3H_5(OH)_2HSO_4$, mit Phosphorsäureanhydrid die Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)_2H_2PO_4$, welche auch durch Zersetzung des im Gehirn und Eidotter vorkommenden Lecithins (s. Eiweisskörper) entsteht.

Mit Salzsäure behandelt liefert das Glycerin je nach der Dauer der Einwirkung die sog. Chlorhydrine:

Monochlorhydrin $C_3H_5(OH)_2Cl$,

Dichlorhydrin $C_3H_5(OH)Cl_2$,

Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$.

Man sieht leicht, dass dies dieselbe Reaction ist, welche Alkohole in Chloride verwandelt:

$$CH_4O + HCl = CH_3Cl + H_2O,$$

$$C_3H_8O_3 + HCl = C_3H_7ClO_2 + H_2O,$$

nur dass beim Glycerin die Reaction in drei Phasen verläuft, und man die drei Producte der Einwirkung isoliren kann.

Das Monochlorhydrin, $C_3H_7ClO_2$, entsteht durch Erhitzen von mit Salzsäuregas gesättigtem Glycerin. Es ist eine ölige, bei 220° siedende Flüssigkeit.

Das Dichlorhydrin, $C_3H_6Cl_2O$, entsteht in zwei Isomeren: $CH_2Cl . CHOH . CH_2Cl$ und $CH_2Cl . CHCl . CH_2OH$ bei längerem Erhitzen mit Salzsäure. Die erstere Modification siedet bei 172—173°, die zweite bei 182—183°. Beide sind in Wasser schwer lösliche, angenehm riechende Flüssigkeiten. Durch Einwirkung von Kalilauge spalten sie HCl ab und liefern Epichlorhydrin, C_3H_5ClO

$$= CH_2Cl-\underbrace{CH-CH_2}_{O}.$$

Das Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorhydrin und ist eine dem Chloroform ähnlich riechende, bei 158° siedende Flüssigkeit.

Den Chlorhydrinen entsprechen Bromhydrine, Chlorbromhydrine etc.

Digerirt man Glycerin mit Jodwasserstoffsäure, so wirkt diese rückwärts substituirend, d. h. reducirend, man erhält auf diese Weise Isopropyljodid, $CH_3-CHJ-CH_3$.

Die Jodwasserstoffsäure verwandelt zuerst das Glycerin in Isopropylalkohol:

$$C_3H_5(OH)_3 + 4HJ = C_3H_7(OH) + 2H_2O + 2J_2.$$

Der Isopropylalkohol wird aber sofort durch weitere Wirkung der Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid übergeführt:

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 + HJ = CH_3{-}CHJ{-}CH_3 + H_2O.$$

Vermischt man Glycerin mit zweifach Jodphosphor PJ_2, so entsteht unter starker Wärmeentwickelung Allyljodid C_3H_5J, Propylen C_3H_6 und Jod.

$$C_3H_5(OH)_3 + PJ_2 = C_3H_5J + PH_3O_3 + J.$$

Wie vom Aethylenglycol Polyglycole bekannt sind, so kennt man auch sog. Polyglycerine, welche nichts anderes als Aether des Glycerins sind.

Bei vorsichtiger Oxydation geht das Glycerin in Glycerinsäure über.

Die Glycerinsäure, $CH_2(OH){-}CH(OH){-}COOH$ oder $C_3H_6O_4$, ist eine einbasische Säure, welche mit Metallen krystallisirbare Salze liefert. Die freie Säure krystallisirt nicht.

Als nächstes Oxydationsproduct des Glycerins könnte man die Tartronsäure betrachten, obwohl sie nicht aus dem Glycerin dargestellt worden ist.

Tartronsäure, $CO_2H.CH(OH).CO_2H$ oder $C_3H_4O_5$, entsteht durch Einwirkung von Natriumhydrat auf den Aethyläther der Trichlormilchsäure $CCl_3.CHOH.CO_2H$ und krystallisirt in grossen farblosen Prismen, welche bei 182° schmelzen, indem sie sich in Kohlensäure, Wasser und Glycolid $C_2H_2O_2$ zersetzen. Endlich ist als letztes Oxydationsproduct des Glycerins zu betrachten

die Mesoxalsäure, $CO_2H.C(OH)_2.CO_2H$ oder $C_3H_4O_6$, welche aus der Dibrommalonsäure, $CO_2H.CBr_2.CO_2H$, mittelst Silberoxyd erhalten worden ist. Sie krystallisirt in farblosen, leicht zerfliesslichen und krystallwasserhaltigen Säulen, ist zweibasisch, aber sehr unbeständig. Sie wird leicht zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt:

$$C_3H_4O_6 + O = C_2H_2O_4 + CO_2 + H_2O.$$

Von anderen Derivaten des Propans wollen wir nur noch wenige kurz erwähnen, da ihre Bildung und ihre vorzüglichsten Eigenschaften aus den entsprechenden Aethylverbindungen hervorgehen.

Propylamin $CH_3{-}CH_2{-}CH_2(NH)_2$ Siedep. 50°,
Isopropylamin, $CH_3{-}CH(NH_2){-}CH_3$ Siedep. 32°.

Beide sind alkalische Flüssigkeiten mit ammoniakalischem Geruch und bilden mit Säuren wohlcharakterisirte Salze.

Amidopropionsäure, Alanin, $CH_3{}^-CH(NH_2){}^-COOH$. Erhalten durch Kochen von Aldehydammoniak und Blausäure mit Chlorwasserstoffsäure:

$$CH_3{}^-CH(NH_2)(OH) + HCN + H_2O = CH_3{}^-CH(NH_2){}^-COOH + NH_3.$$

Das Alanin krystallisirt in rhombischen Säulen, die beim Erhitzen sich in Aethylamin und Kohlensäure zersetzen:

$$CH_3{}^-CH(NH_2){}^-COOH = CH_3CH_2(NH_2) + COO.$$

Dem Propylalkohol und seinen Derivaten entspricht eine Verbindungsreihe, welche Allylreihe genannt worden ist, weil das zuerst entdeckte dieser Gruppe zugehörende Glied, das Sulfid, in verschiedenen Alliumarten (*Allium sativum* etc.) aufgefunden worden ist. Alle Verbindungen dieser Reihe unterscheiden sich von den entsprechenden Propylverbindungen durch den Mindergehalt von 2 H, z. B.:

$C_3H_7.OH$	Propylalkohol	—	$C_3H_5.OH$	Allylalkohol,	
C_3H_7J	Propyljodid	—	C_3H_5J	Allyljodid,	
C_3H_6O	Propionaldehyd	—	C_3H_4O	Acroleïn,	
$C_3H_6O_2$	Propionsäure	—	$C_3H_4O_2$	Acrylsäure etc.	

In allen diesen Verbindungen befindet sich ein durch doppelte Bindung an einander gekettetes Kohlenstoffpaar, so dass die Constitution derselben $CH_2{}^=CH.CH_2OH$ etc. ist. Da aber doppelte Bindung stets leicht zur einfachen gelöst werden kann, so ist es selbstverständlich, dass man die Allylverbindungen leicht in die Propylverbindungen überführen kann. So vereinigen sie sich leicht mit 2 Atomen Chlor oder Brom, z. B. $CH_2{}^=CH.CH_2OH$ liefert auf Zusatz von Brom sofort $CH_2Br{}^-CHBr.CH_2OH$ (Dibrompropylalkohol), gehen auch durch nascirenden Wasserstoff zum Theil direct in die entsprechende Propylverbindung über. Sie sind demnach ungesättigte Verbindungen.

Allylalkohol, $CH_2{}^=CH{}^-CH_2OH$ oder C_3H_6O. Der Allylalkohol ist sowohl dem Propionaldehyd, als auch dem Aceton, als auch den beiden Propylenoxyden isomer. Er kommt unter den Producten der trockenen Destillation des Holzes vor, findet sich daher im rohen Holzgeist, und kann ausser aus

dem Allyljodid auch durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 200° dargestellt werden.

In letzterem Falle bildet sich, wie oben erwähnt, zuerst der Ameisensäureäther des Glycerins, der bei 200° unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung Allylalkohol liefert:

$$C_3H_5(OH)_2.O.CHO = C_3H_5OH + CO_2 + H_2O.$$

Der Allylalkohol ist eine farblose, eigenthümlich und stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet, mischbar mit Wasser und brennbar ist. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Natriumallylat auf, C_3H_5ONa, welches mit Jodallyl den Allyläther, $C_3H_5{}^-O^-C_3H_5$ liefert.

Der Allyläther ist eine bei 82° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit.

Mit oxydirenden Mitteln behandelt, wird der Allylalkohol in den ihm entsprechenden Aldehyd (Acroleïn) und die ihm entsprechende Säure (Acrylsäure) übergeführt. Jedoch ist die Oxydation des Allylalkohols keine Methode, um das Acroleïn oder die Acrylsäure darzustellen, weil der grösste Theil des Allylalkohols dabei vollständig zerstört und in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) verwandelt wird.

Acroleïn, Acrol, $CH_2{}^=CH^-CHO$ oder C_3H_4O. Das Acroleïn wird durch Erhitzen von Glycerin, das man zur Erleichterung der Reaction mit glasiger Phosphorsäure oder primärem Kaliumsulfat versetzt, dargestellt. Das Glycerin spaltet dabei zwei Molecüle Wasser ab:

$$C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2H_2O.$$

Es ist eine höchst stechend riechende, die Schleimhäute stark angreifende, bei 52° siedende Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser und leichter als dieses, so dass es als Oelschicht auf demselben schwimmt. In verschlossenen Gefässen aufbewahrt, verwandelt es sich allmählich in einen mit ihm polymeren Körper, Disacryl, eine weisse, flockige Substanz, deren Moleculargrösse nicht bekannt ist. Es vereinigt sich direct mit Salzsäure zu sog. salzsaurem Acroleïn, $C_3H_4O.HCl$ oder $CH_3{}^-CHCl^-CHO$. Mit Natriumamalgam liefert es keinen Allylalkohol, sondern Propylalkohol:

$$CH_2{}^=CH^-CHO + 2H_2 = CH_3{}^-CH_2{}^-CH_2OH.$$

Als Aldehyd zeigt das Acroleïn alle für Aldehyde charakte-

ristischen Eigenschaften, namentlich aber die, dass es leicht Sauerstoff aufnimmt und sich in seine Säure verwandelt. Kocht man es mit Silberoxyd, so entsteht ein Silberspiegel und zugleich das Silbersalz der

Acrylsäure, $CH_2{=}CH{-}COOH$ oder $C_3H_4O_2$. Die Acrylsäure wird aus ihrer Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und stellt dann eine stechend sauer riechende, bei etwa 140° siedende Flüssigkeit dar. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze meist schwierig krystallisiren. Durch Oxydation zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure oder Kohlensäure, durch Reduction mittelst Natriumamalgam wird sie in Propionsäure übergeführt:

$$C_3H_4O_2 + H_2 = C_3H_6O_2.$$

Sie vereinigt sich leicht mit Brom zu Dibrompropionsäure und mit Jodwasserstoffsäure zu Monojodpropionsäure.

Allylchlorid, C_3H_5Cl, durch Einwirkung von Salzsäure auf den Allylalkohol zu erhalten, siedet bei 46°. Das mittelst Bromwasserstoff aus dem Alkohol darzustellende Allylbromid C_3H_5Br siedet bei 71°. Das Allyljodid C_3H_5J, welches man auch aus dem Glycerin mittelst Jodphosphor gewinnen kann, siedet bei 101°. Durch Einwirkung von Cyankalium auf eine dieser drei Verbindungen entsteht

Allylcyanid, $C_3H_5{-}CN$, welches im käuflichen Senföl vorkommt, eine farblose, bei 118° siedende Flüssigkeit ist und mit Kalilauge behandelt, Ammoniak und Crotonsäure liefert:

$$C_3H_5{-}CN + KHO + H_2O = C_3H_5{-}COOK + NH_3.$$

Es heisst deshalb auch Crotonitril.

Digerirt man Jodallyl mit Cyansilber, so erhält man

Isocyanallyl, $C_3H_5{-}NC$, welches eine widrig riechende, bei 106° siedende Flüssigkeit ist und mit Säuren sich zersetzt in Ameisensäure und Allylamin:

$$C_3H_5NC + 2H_2O = C_3H_5NH_2 + CH_2O_2.$$

Allylsenföl oder **Senföl** par excellence $C_3H_5{-}NCS$. Das Senföl bildet sich, sobald die schwarzen Senfsamen mit Wasser befeuchtet werden; fertig gebildet kommt es in der Natur nicht vor, sondern entsteht erst durch einen eigenthümlichen Gährungsprocess.

Man befreit die schwarzen Senfsamen durch Pressen vom fetten Oel, benetzt sie mit Wasser, lässt sie einige Tage feucht

stehen und destillirt sie alsdann mit Wasser. Man kann das Senföl auch aus Allylchlorid oder Allyljodid und Sulfocyankalium darstellen.

Das Senföl ist eine farblose, bei 148° siedende Flüssigkeit von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, unlöslich in Wasser. Auf der Haut zieht es Blasen.

Durch Ammoniak wird es in den Allylsulfoharnstoff oder Thiosinamin, $CS<^{NH.C_3H_5}_{NH_2}$ übergeführt. Beim Erwärmen mit Bleioxyd erzeugt es Diallylharnstoff oder Sinapolin $CO<^{NH.C_3H_5}_{NH\ C_3H_5}$.

Sulfocyanallyl, $C_3H_5{-}SCN$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodallyl auf Sulfocyankalium in der Kälte und ist eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei der Destillation zu Senföl sich umsetzt.

Allylsulfid oder Knoblauchöl $^{C_3H_5}_{C_3H_5}>S$. Es ist in den Zwiebeln des Knoblauchs (*Allium sativum*) enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen, kann aber auch aus dem Allylchlorid mittelst Kaliumsulfid, K_2S, dargestellt werden:

$$2\,C_3H_5Cl + K_2S = (C_3H_5)_2S + 2\,KJ,$$

und ist eine farblose, nach Knoblauch riechende, in Wasser schwer lösliche, bei 140° siedende Flüssigkeit, die mit einigen Metallsalzen, namentlich Quecksilberchlorid, krystallisirende Verbindungen bildet.

Die Harnsäure und ihre Derivate, welche in die C_3-Reihe gehören, weil in ihnen höchstens drei unter einander verbundene Kohlenstoffatome enthalten sind, werden wir der Uebersicht halber später in geschlossener Reihenfolge abhandeln.

C_4 Reihe.

Butylverbindungen.

In der Butylreihe sind naturgemäss die Isomeriefälle zahlreicher und mannigfaltiger als in den vorhergehenden Reihen. Schon die von uns angenommene Grundverbindung, die des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, C_4H_{10}, repräsentirt nicht mehr einen Körper, sondern tritt in zwei Modificationen auf, je nachdem im Propylwasserstoff:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3,$$

von welchem der Butylwasserstoff sich ableiten lässt, ein Wasserstoffatom des CH_3 oder des CH_2 durch Methyl CH_3 vertreten ist. Wir haben also:

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ Butylwasserstoff

und $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$ Isobutylwasserstoff.

Ferner leuchtet ein, dass durch Substituirung irgend eines Elements oder eines Atomcomplexes für ein H der beiden Butylwasserstoffe je zwei Körper entstehen können, je nachdem diese Substituirung im normalen Butylwasserstoff im CH_3 oder im CH_2, im Isobutylwasserstoff im CH_3 oder im CH statthat. So gelangen wir also schon bei der Substituirung eines Atoms zu vier Isomeren, und selbstverständlich wächst diese Zahl noch bei weiterer Substituirung.

Aber weder sind alle denkbaren Substitutionsfälle ausgeführt worden, noch werden wir alle schon ausgeführten hier erwähnen, wir müssen uns damit begnügen, die wichtigsten nur hervorzuheben.

1) Normales Butylchlorid, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2Cl$, aus dem entsprechenden Alkohol mit gasförmiger Salzsäure dargestellt, siedet bei 78°.

2) Pseudobutylchlorid oder secundäres Butylchlorid, $CH_3\text{-}CH_2CHCl\text{-}CH_3$, siedet bei circa 66°.

3) Isobutylchlorid, $CH\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_2Cl \end{array}$ siedet bei 69°.

4) Tertiäres Butylchlorid, $CCl\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$, siedet bei 50—51°.

Alle vier sind angenehm riechende, farblose Flüssigkeiten.

1) Normales Butyljodid, $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2J$. Wie das Chlorid erhalten. Siedep. 130°.

2) Secundäres Butyljodid, $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHJ\text{-}CH_3$. Sdp. ca. 118°.

3) Isobutyljodid, $CH\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_2J \end{array}$, Siedep. 121°.

4) Tertiäres Butyljodid, $CJ\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$, Siedep. 99°.

1) Normaler Butylalkohol, $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$, ist aus der normalen Buttersäure nach dem beim Propylalkohol beschriebenen Verfahren dargestellt worden.

Buttersaurer Kalk wurde mit ameisensaurem Kalk gemischt der trockenen Destillation unterworfen, aus dem Destillationsproduct der Butyraldehyd abgeschieden und durch nascirenden Wasserstoff in den Butylalkohol übergeführt.

Er kann aber auch durch eine eigenthümliche Gährung aus dem Glycerin dargestellt werden.

Er ist eine theils nach Alkohol, theils nach Fuselöl riechende, farblose Flüssigkeit, die in Wasser löslich, aber nicht in allen Verhältnissen damit mischbar ist, und siedet bei 116°. Seine Eigenschaften sind analog denen der früher erwähnten Alkohole. Durch Oxydation geht er in Butyraldehyd und in normale Buttersäure über.

2) Secundärer Butylalkohol, $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$, entsteht aus dem Erythrit mittelst Jodwasserstoffsäure in analoger Reaction wie der Isopropylalkohol aus dem Glycerin (vergl. S. 111).

$$\underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}O_4} + 7HJ = \underset{\text{Sec. Butyljodid}}{C_4H_9J} + 4H_2O + 6J$$

$$C_4H_9J + KHO = C_4H_9OH + KJ.$$

Der secundäre Butylalkohol ist eine angenehm riechende, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit, welche bei 98° siedet. Er spaltet leicht Wasser ab und verwandelt sich in Isobutylen $CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$. Durch Oxydation geht er zuerst in ein Keton über: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$, Methyl-Aethylketon,

dann aber zerfällt er bei weiterer Oxydation in zwei Molecüle Essigsäure.

3. Isobutylalkohol, $CH\begin{cases}CH_3\\CH_3,\\CH_2OH\end{cases}$ bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers und kommt daher in Rohspiritus vor.

Bei der Rectification des Rohspiritus geht er, nachdem der Aethylalkohol abdestillirt ist, mit dem sogenannten Fuselöl über und wird daraus gewonnen.

Er ist eine in Wasser lösliche, nicht aber in allen Verhältnissen damit mischbare, zugleich nach Alkohol und nach Fuselöl riechende Flüssigkeit, die bei 107° siedet. Durch Oxydation geht er zuerst in Isobutyraldehyd und dann in Isobuttersäure über.

4. Tertiärer Butylalkohol, $C(OH)\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ Trimethylcarbinol. Er ist aus Chloracetyl und Zinkmethyl dargestellt worden.

Lässt man die Mischung beider einige Zeit in gelinder Wärme stehen, so scheidet sich eine Verbindung von einem Molecül Acetylchlorid und 2 Molecülen Zinkmethyl in Krystallen aus. Durch Wasserzusatz wird diese Doppelverbindung zersetzt in tertiären Butylalkohol, Zinkhydrat und Grubengas:

$$2\Big[\underset{\text{Chloracetyl}}{CH_3{-}COCl} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{2\,{}^{CH_3}_{CH_3}{>}Zn}\Big] + 6\,H_2O = \underset{\text{tertiärer Butylalkohol}}{2\,CH_3{-}C(OH){<}^{CH_3}_{CH_3}}$$
$$+ 4\,CH_4 + 3\,Zn(HO)_2 + ZnCl_2.$$

Dieser Alkohol stellt eine ölige, bei gewöhnlicher Temperatur zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit von charakteristischem, campherartigem Geruch dar, die bei 82° siedet. Er zerfällt leicht in Pseudobutylen $CH_2{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3}$ und Wasser. Bei der Oxydation giebt er hauptsächlich Essigsäure und Propionsäure neben Kohlensäure, d. h. oxydirter Ameisensäure.

Wir haben jetzt drei Arten von Alkoholen kennen gelernt. Die einen, die eigentlichen oder primären Alkohole, geben beim Oxydiren einen Aldehyd und eine Säure, ihr Hydroxyl ersetzt das H eines CH_3, so dass noch zwei H an demselben Kohlenstoffatom verbleiben und oxydirt werden können. Zu dieser Klasse gehören alle normalen Alko-

hole, ferner der Isobutylalkohol. Die zweite Gattung von Alkoholen umfasst diejenigen, welche ihr Hydroxyl an der Stelle eines H in einem CH_2 besitzen, in ihnen ist nur noch ein oxydirbares H an demselben Kohlenstoffatom vorhanden, sie geben also bei der Oxydation keinen Aldehyd und keine Säure, sondern im ersten Stadium ein Keton, und zerfallen bei fortschreitender Oxydation in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt; ihr Molecül zerbricht und zwar an dem Kohlenstoffatom, an welchem das Hydroxyl gelagert ist:

$$\underset{\text{secundärer Butylalkohol}}{CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3} \text{ giebt Essigsäure.}$$

Sie heissen secundäre Alkohole. Zu ihnen gehört der Isopropylalkohol und der secundäre Butylalkohol. Sie spalten leicht Wasser ab und geben einen Kohlenwasserstoff der Formel C_nH_{2n}, z. B.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3 = CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2O.$$

Die dritte Klasse von Alkoholen endlich, die tertiären Alkohole, begreift in sich alle diejenigen Alkohole, deren Hydroxyl den Wasserstoff eines CH vertritt, sie besitzen an dem hydroxylirten Kohlenstoff keinen oxydirbaren Wasserstoff mehr, zerfallen also schon im ersten Stadium der Oxydation in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalte:

$$CH_3{-}C(OH){<}{}^{CH_3}_{CH_3} \text{ giebt Essigsäure und Ameisensäure.}$$

Auch die tertiären Alkohole zeigen das Bestreben, Wasser abzuspalten und Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} zu erzeugen, z. B.

$$CH_3{-}C(OH){<}{}^{CH_3}_{CH_3} = CH_2{=}C{<}{}^{CH_3}_{CH_3} + H_2O.$$

Es versteht sich von selbst, dass bei den secundären und tertiären Alkoholen alle anderen Affinitäten des hydroxylhaltigen Kohlenstoffs durch Kohlenwasserstoffreste gesättigt sein müssen:

CH(OH) bindet zwei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität;
C(OH) bindet drei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität.

Die isomeren Alkohole können in einander übergeführt werden, und zwar primäre in secundäre, diese in tertiäre, ja sogar zuweilen ein primärer in einen anderen mit ihm gleich zusammengesetzten primären Alkohol.

Unter den vier beschriebenen Butylalkoholen sind nur zwei, von denen sich Aldehyde herleiten, und zwar der normale Butylalkohol, von welchem der normale Butyraldehyd, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$

(eine aldehydartig riechende, bei 75⁰ siedende Flüssigkeit) und der Isobutylalkohol, von welchem der Isobutyraldehyd, $CH_3{-}CH<^{CH_3}_{CHO}$ (ähnlich dem anderen Aldehyd, siedet bei 61⁰), erhalten werden kann. Vom secundären Butylalkohol leitet sich ein Keton her, Methyl-Aethylketon, $CO<^{CH_3}_{C_2H_5}$ (ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 81⁰ siedet), während vom tertiären Alkohol kein Oxydationsproduct mit 4 Kohlenstoffatomen möglich ist. Die beiden Aldehyde geben dann bei weiterer Oxydation zwei isomere einbasische Säuren, die Buttersäure und die Isobuttersäure.

Buttersäure, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ oder $C_4H_8O_2$. Die Buttersäure kommt neben anderen Säuren als Glycerinäther (Butyrin) in der Butter vor. Sie kommt ferner vor im Schweiss, in der Flüssigkeit der Muskeln und im Johannisbrot. Sie entsteht bei der Fäulnissgährung sehr vieler Verbindungen, des Zuckers, der Stärke, der Milchsäure, der Eiweissstoffe etc. und findet sich daher im Sauerkraut, in den sauren Gurken u. s. w. Ferner entsteht sie bei der Oxydation des normalen Butylalkohols.

Sie wird durch Gährenlassen des Zuckers dargestellt. Zucker wird mit Kreide, faulem Käse und Wasser angerührt mehrere Wochen bei 30—35⁰ stehen gelassen. Anfangs bildet sich milchsaurer Kalk, der aber bei fortschreitender Gährung unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwickelung in buttersauren Kalk übergeht:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3} = \underset{\text{Buttersäure.}}{C_4H_8O_2} + 2\,CO_2 + 2\,H_2$$

Die Buttersäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich riechend und bei 163.5⁰ siedend. Wenn sie eine Spur Ammoniak enthält, so wird ihr Geruch widerlich schweissartig. Sie ist mit Wasser mischbar, wird aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser abgeschieden. Ihre Salze krystallisiren. Sie bildet mit essigsauren Salzen Doppelverbindungen, in denen 1 Molecül buttersaures Salz mit 1 Molecül essigsauren Salzes vereinigt ist.

Isobuttersäure, $^{CH_3}_{CH_3}{>}CH.CO_2H$ oder $C_4H_8O_2$. Die Isobuttersäure entsteht durch Oxydation des Isobutylalkohols, ferner durch Kochen des Isopropylcyanids mit Kalilauge:

$$^{CH_3}_{CH_3}{>}CH.CN + KHO + H_2O = {}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH.COOK + NH_3.$$

In ihren Eigenschaften ist sie der Buttersäure ähnlich, siedet aber schon bei 154⁰. Ihr Kalksalz und ihr Bleisalz

unterscheiden sich namentlich von denen der Buttersäure. Buttersaurer Kalk ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, isobuttersaurer Kalk in heissem leichter als in kaltem; buttersaures Blei krystallisirt, isobuttersaures Blei erstarrt zu einer harzähnlichen amorphen Masse.

Aus den beiden Butylwasserstoffen lassen sich theoretisch 6 Glycole herleiten:
1) $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CH_2(OH)$; 2) $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$; 3) $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$; 4) $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$;
5) $CH_3.CH<\begin{smallmatrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{smallmatrix}$; 6) $CH_2(OH).C(OH)<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$.

Von diesen sechs sind bekannt der zweite (Sdp. 204°) der dritte (Sdp. 192°), der vierte (Sdp. 184°) und der sechste (Sdp. 178°).

Von den 5 theoretisch möglichen Butylglycolsäuren oder Oxybuttersäuren sind vier bekannt. Die α-Oxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$, die β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ und die γ-Oxybuttersäure $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$, endlich die Oxyisobuttersäure $\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}>C(OH)-CO_2H$.

Die eben erwähnte Bezeichnung α.-, β.-, γ.- etc. benutzt man allgemein, um die gegenseitige Stellung zweier Radicale in einer complicirteren Verbindung kenntlich zu machen. Befinden sich dieselben an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, so sind sie in der α.-Stellung (wie es bei der α.-Oxybuttersäure der Fall ist), sind die mit den Radicalen verbundenen Kohlenstoffatome durch ein Kohlenstoffatom getrennt, so bezeichnet man die Verbindung als β.-Verbindung, sind dieselben durch zwei Kohlenstoffatome getrennt, so wird die Verbindung als γ.-Verbindung bezeichnet etc.

Bei allen Oxysäuren, in welchen das Hydroxyl zur Carboxylgruppe in der γ.-Stellung sich befindet, also z. B. bei der γ.-Oxybuttersäure, findet sehr leicht Wasserabspaltung statt, und es entsteht eine neutrale Verbindung, ein Lacton. So liefert die γ.-Oxybuttersäure $CH_2(OH).CH_2.CH_2.COOH$ das Butyrolacton $\underbrace{CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO}_{O} = C_4H_6O_2$. Durch Kochen mit Alkalien gehen die Lactone unter Wasseraufnahme in die entsprechenden Oxysäuren über, andererseits verwandeln sich die Oxysäuren beim Erwärmen mit Säuren in ihre Lactone. Jedoch beschränkt sich die Wasserabspaltung und Lactonbildung nicht auf die γ.-Oxysäuren, sie kann auch bei solchen Oxysäuren eintreten, in denen das alkoholische

Hydroxyl zur Carboxylgruppe in der α-, β- und δ-Stellung sich befindet. Nur erfolgt in diesen Fällen die Lactonbildung minder leicht.

Ferner sind beide möglichen Dicarbonsäuren in der C_4-Reihe bekannt:

$$CO_2H \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CO_2H \text{ und } CH_3 \,.\, CH{<}{}^{CO_2H}_{CO_2H}.$$

Der ersten Formel entspricht die Bernsteinsäure, der zweiten die Isobernsteinsäure oder Aethylidenbernsteinsäure.

Bernsteinsäure, Succinylsäure, *Acidum succinicum*, $COOH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ oder $C_4H_6O_4$, findet sich fertig gebildet im Bernstein, in manchen Pflanzen und im thierischen Organismus.

Sie entsteht in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers, ferner durch Reduction der gleich zu erwähnenden Aepfelsäure und Weinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + 2\,HJ = C_4H_6O_4 + H_2O + J_2$$

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 4\,HJ = C_4H_6O_4 + 2\,H_2O + 2\,J_2,$$

endlich aus Aethylencyanid $C_2H_4(CN)_2$:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CN \\ | \\ CH_2{-}CN \end{array} + 4\,H_2O = \begin{array}{l} CH_2{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{array} + 2\,NH_3.$$

Sie wird gewöhnlich durch Destillation des Bernsteins dargestellt.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monosymmetrischen Prismen, schmilzt bei 180°, siedet unter theilweiser Anhydridbildung bei 235° und ist in Wasser und heissem Alkohol löslich. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Sie ist eine zweibasische Säure, welche mit Basen zwei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der anderen Metalle schwer oder gar nicht löslich sind, bildet.

Mit Phosphorpentachlorid liefert sie Succinylchlorid $\begin{array}{l} CH_2{-}COCl \\ | \\ CH_2{-}COCl \end{array}$, eine ölige, bei 190° siedende, durch Wasser zersetzbare, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit Ammoniak Succinamid, $\begin{array}{l} CH_2{-}CONH_2 \\ | \\ CH_2{-}CONH_2 \end{array}$, erzeugt.

Das Succinamid krystallisirt in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, spaltet beim Erhitzen Ammoniak ab und giebt Succinimid $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>NH$, welches gleichfalls in farblosen Nadeln mit 1 Mol. H_2O krystallisirt, bei 125° schmilzt und bei 287° siedet.

Brom wirkt auf Bernsteinsäure ein, indem es Wasserstoff austauscht. So ist eine Monobrombernsteinsäure: $C_2H_3Br(CO_2H)_2$, eine warzenförmig krystallisirende Substanz, und eine Bibrombernsteinsäure, $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, ebenfalls ein krystallinischer Körper, auf diesem Wege dargestellt worden.

Durch wiederholte Destillation geht die Bernsteinsäure in Bernsteinsäureanhydrid über: $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O$, farblose Krystalle, die bei 120° schmelzen und bei 250° sieden. Mit Wasser gekocht, geht das Anhydrid wieder in die Säure über:

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + H_2O = \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}.$$

Durch Reduction kann die Bernsteinsäure in normale Buttersäure übergeführt werden:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + 3H_2 = \begin{matrix} CH_2-CH_3 \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + 2H_2O.$$

Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure, $CH_3-CH<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ oder $C_4H_6O_4$, ist aus Cyanpropionsäure dargestellt worden:

$$CH_3-CH<\begin{matrix} CN \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = CH_3-CH<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_3,$$

bildet bei 130° schmelzende Krystalle und ist in Wasser löslicher als die gewöhnliche Bernsteinsäure. Bei 150° zerfällt sie in Propionsäure und Kohlensäure.

In den beiden CH_2 der gewöhnlichen Bernsteinsäure können die Wasserstoffe noch durch Hydroxyle ersetzt werden, und man erhält so eine Reihe von Dicarbonsäuren mit höherem Sauerstoffgehalt als die Bernsteinsäure besitzt.

Aepfelsäure, *Acidum malicum,* $\begin{matrix} CH(OH)-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$ oder $C_4H_6O_5$. Die Aepfelsäure kommt in vielen sauren Früchten (sauren Aepfeln, Stachelbeeren, Vogelbeeren) vor und kann

aus der Bernsteinsäure durch Kochen der Brombernsteinsäure mit Silberoxyd, und aus der Weinsäure durch Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure dargestellt werden.

Sie wird gewöhnlich aus dem Saft der Vogelbeeren bereitet.

Sie bildet eine schwierig krystallisirende feste Masse, die an der Luft zerfliesst, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, bei 100^0 schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Sie ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Zur Bernsteinsäure steht sie in derselben Beziehung, wie die Glycolsäure zur Essigsäure, und wird durch Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure übergeführt. Mit chromsaurem Kalium digerirt wird sie unter Kohlensäureabspaltung in Malonsäure (Seite 119) verwandelt:

$$\begin{matrix} CH(OH)^{-}COOH \\ | \\ CH_2{}^{-}COOH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2{}^{-}COOH \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Mit Hefe zusammengebracht erleidet sie eine eigenthümliche Gährung und liefert Bernsteinsäure, Essigsäure und Buttersäure.

Die natürlich vorkommende Aepfelsäure dreht die Polarisationsebene nach links. Die künstlich aus Bernsteinsäure dargestellte ist optisch unwirksam, kann aber in optisch active Säure übergeführt werden. Wir werden diesen physikalischen Unterschied bei chemischer Identität in schärferer Weise bei der Weinsäure kennen lernen.

Eine Amidoverbindung der Aepfelsäure ist erwähnenswerth: das Asparagin, $\begin{matrix} CH_2{}^{-}CO(NH_2) \\ | \\ CH(NH_2)^{-}COOH \end{matrix}$ oder $C_4H_8N_2O_3$.

Es kommt in den Spargeln, dem Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen vor, krystallisirt mit $1\,H_2O$ in wasserhellen Prismen, ist löslich in Wasser und verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen. In Berührung mit faulenden Körpern geht es in Bernsteinsäure über, durch salpetrige Säure aber in Aepfelsäure:

$$\begin{matrix} CH_2{}^{-}CO(NH_2) \\ | \\ CH(NH_2)^{-}COOH \end{matrix} + N_2O_3 = \begin{matrix} CH_2{}^{-}COOH \\ | \\ CH(OH)^{-}COOH \end{matrix} + H_2O + 2\,N_2.$$

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien tauscht es ein Amid gegen Hydroxyl aus und geht in Asparaginsäure, Amidobernsteinsäure, über:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CO(NH_2) \\ | \\ CH(NH_2)\text{-}COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2\text{-}CO(OH) \\ | \\ CH(NH_2)\text{-}COOH \end{array} + NH_3.$$

Sowohl das Asparagin wie die Asparaginsäure drehen, wenn sie gelöst sind, die Polarisationsebene.

Aus der gebromten Isobernsteinsäure ist mittelst Silberoxyd die Isoäpfelsäure $CH_3.C(OH)<\begin{array}{l}CO_2H\\CO_2H\end{array}$ dargestellt worden.

Weinsäure, *Acidum tartaricum*, $\begin{array}{l} CH(OH)\text{-}COOH \\ | \\ CH(OH)\text{-}COOH \end{array}$ oder $C_4H_6O_6$. Die Weinsäure kommt in verschiedenen Früchten, namentlich in den Trauben vor. Sie entsteht durch Oxydation des Milchzuckers, ferner aus der Bibrombernsteinsäure beim Kochen derselben mit Silberoxyd.

Beim Lagern junger Weine setzt sich an die Wände der Fässer eine dicke Kruste an, welche das saure Kaliumsalz der Weinsäure und das Kalksalz derselben ist. Im Most waren beide gelöst, aber durch die fortschreitende Gährung des Mostes wird der Wein alkoholreicher, und beide Salze werden dadurch aus dem Wein gefällt. Dieser Absatz des Weines heisst roher Weinstein und liefert das Material zur Darstellung der Weinsäure.

Die Weinsäure krystallisirt in monosymmetrischen Prismen, ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich, ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Sie schmeckt stark sauer. An der Luft erhitzt verbreitet sie den Geruch nach verbranntem Zucker. In wässriger Lösung besitzt sie (und ihre Salze) die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts zu drehen.

Bei 135° schmilzt sie, ist aber nach dem Erkalten eine gummiartige Masse (Metaweinsäure), deren Salze beim Kochen mit Wasser sich wieder in gewöhnliche weinsaure Salze umwandeln. Beim Erhitzen auf 150° spaltet sie Wasser ab und verwandelt sich in Diweinsäure, $C_8H_{10}O_{11}$, eine amorphe, zerfliessliche Masse. Beim weiteren Erhitzen auf 180° spaltet sie noch mehr Wasser ab und liefert sog. Weinsäureanhydrid oder Tartrelsäure, $C_8H_8O_{10}$. Trocken der Destillation unterworfen, zersetzt sie sich und liefert eine grosse Anzahl von Producten, unter denen wir hier die Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, und Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$ hervorheben. Mit conc. Salpetersäure liefert sie den Salpetersäureäther, Nitroweinsäure genannt $\begin{array}{l} CH(ONO_2)\text{-}COOH \\ | \\ CH(ONO_2)\text{-}COOH \end{array}$ die durch Wasser, am besten bei Gegenwart von salpetriger Säure,

zu der sehr unbeständigen Dioxyweinsäure $\begin{array}{l} C(OH)_2 . CO_2H \\ | \\ C(OH)_2 . CO_2H \end{array}$, deren Natriumsalz in Wasser schwer löslich ist, zersetzt wird. Beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung zerfällt die Dioxyweinsäure in Kohlensäure, Wasser, und Tartronsäure, $C_3H_4O_5$ (s. S. 122).

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Weinsäure zuerst zu Aepfelsäure, dann zu Bernsteinsäure reducirt:

$$C_4H_6O_6 + 2HJ = C_4H_6O_5 + H_2O + J_2.$$
$$C_4H_6O_6 + 4HJ = C_4H_6O_4 + 2H_2O + 2J_2.$$

Von den Salzen der Weinsäure sind hervorzuheben:

Saures weinsaures Kalium, auch **Weinstein** genannt, *Tartarus*, $C_4H_5KO_6$, ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, das deshalb für die Weinsäure charakteristisch ist.

Saures weinsaures Ammonium, $C_4H_5(NH_4)O_6$, ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Salz. Das neutrale Salz ist leicht löslich.

Neutrales weinsaures Kalium, *Kali tartaricum*, $C_4H_4K_2O_6$, in Wasser leicht lösliche Krystalle bildend. Durch Säuren wird dieses Salz in das saure Salz verwandelt.

Weinsaures Kalium-Natrium, $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, Seignettesalz, *Tartarus natronatus*, durch Sättigen von Weinstein mit kohlensaurem Natrium darzustellen, bildet grosse, wasserhelle, rhombische Säulen, die in Wasser leicht löslich sind.

Weinsaurer Kalk, $C_4H_4CaO_4 + 4H_2O$, eine in kaltem Wasser fast unlösliche Verbindung, die in kalter Kalilauge löslich ist, durch Kochen aber wieder abgeschieden wird. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für Weinsäure und dient als Erkennungsmittel derselben.

Weinsaures Antimonyl-Kalium, $C_4H_4K(SbO)O_6 + {}^1/_2H_2O$, Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*, wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd dargestellt, bildet farblose, rhombische Octaëder und Tetraëder, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind, und wirkt brechenerregend. Bei 200° spaltet es ein Molecül Wasser ab und liefert die Verbindung $C_4H_2KSbO_6$.

Im Brechweinstein sind die beiden Carboxyl-Wasserstoffatome ersetzt, das eine durch K, das andere durch die Gruppe SbO, Antimonyl.

Physicalisch lassen sich vier Modificationen der Weinsäure unterscheiden, die jedoch in ihren chemischen Eigenschaften wenig verschieden sind:

1) Die inactive Weinsäure. Sie wirkt nicht auf polarisirtes Licht.

(Die aus Dibrombernsteinsäure dargestellte Weinsäure ist inactive Weinsäure.) Sie entsteht ferner bei der Oxydation von Sorbin und ausserdem neben Traubensäure beim Erhitzen der gewöhnlichen Weinsäure mit Wasser auf 165°. Andererseits geht sie beim Erhitzen mit Wasser auf 175° zum Theil in Traubensäure über. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, und auch ihr saures Kaliumsalz ist leicht löslich.

2) Die Traubensäure. Diese wirkt zwar auch nicht auf polarisirtes Licht, kann aber in optisch wirksame Weinsäure übergeführt werden. Lässt man nämlich das Natrium-Ammoniumsalz derselben, $C_4H_4Na(NH_4)O_6$, krystallisiren, so entstehen zwei Gattungen sonst gleicher Krystalle, die sich von einander so unterscheiden, dass die eine Gattung genau das Spiegelbild der andern ist, namentlich dass eine hemiëdrische Fläche bei den einen rechts, bei den anderen in gleicher Stellung links sich befindet. Trennt man jede Gattung durch Auslesen der Krystalle und stellt aus ihnen dann die freie Säure dar, so geben die einen

3) Die Rechtsweinsäure, welche die Polarisationsebene nach rechts dreht, und die anderen

4) Die Linksweinsäure, welche die Polarisationsebene um gleich viele Grade nach links dreht.

Die gewöhnliche Weinsäure ist Rechtsweinsäure, zuweilen ist neben ihr (als saures Kalium- und als Calciumsalz) die Traubensäure im Weinstein enthalten.

Die Traubensäure entsteht bei der Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure, ferner bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxal, wobei zuerst das Additionsproduct des Glyoxals mit der Blausäure sich bildet und dieses durch die Salzsäure zerlegt wird:

$$CHO.CHO + 2HCN = CN.CH(OH).CH(OH).CN$$

$$CN.CH(OH).CH(OH).CN + 4H_2O = CO_2H.CHOH.CHOH.CO_2H + 2NH_3.$$

Sie entsteht endlich neben inactiver Weinsäure beim Erhitzen von Rechtsweinsäure mit Wasser auf 165° und krystallisirt mit 1 H_2O in rhombischen, langsam verwitternden Prismen. Ihre Salze gleichen im Allgemeinen denen der Rechtsweinsäure.

Wie früher bei der Fleischmilchsäure (S. 119), bei der Aepfelsäure, beim Asparagin und bei der Asparaginsäure, lernen wir bei der Weinsäure die eigenthümliche Fähigkeit kennen, in flüssigem Zustande, also in irgend einer Flüssigkeit gelöst, auf polarisirtes Licht eine bestimmte Wirkung auszuüben, die Ebene desselben um eine gewisse Grösse entweder nach rechts oder nach links zu drehen. Die Grösse der Drehung ist abhängig von der Temperatur und der Concentration der Lösung. Wir werden später eine sehr grosse Zahl organischer Verbindungen zu besprechen Gelegenheit haben, welche diese Fähigkeit besitzen, optisch activ sind. Aber es verdient erwähnt zu werden, dass alle Verbindungen, welche in der Natur vorkommend optisch activ sind, oder welche aus activen Stoffen auf chemischem Wege dargestellt Drehungsvermögen besitzen, diese charakteristische Eigenschaft nicht zeigen, sobald sie aus optisch indifferenten Substanzen hergestellt werden. Allein wir haben soeben bei der „inactiven" Weinsäure erfahren, dass es zuweilen durch chemische Operationen gelingt, derartige inactive Verbindungen in active überzuführen. Es ist nämlich in hohem Grade wahrscheinlich, dass einer jeden Substanz, welche die Polarisationsebene nach rechts zu drehen im Stande ist, eine chemisch gleiche entspricht, welche genau um ebenso viele Grade nach links dreht, und dass die synthetisch dargestellten und deshalb optisch inactiven Verbindungen aus gleichen Mengen rechts- und linksdrehender Verbindung bestehen, so dass die Wirkung der einen Hälfte auf das polarisirte Licht durch die gleich grosse nach entgegengesetzter Richtung wirkende Kraft der anderen Hälfte aufgehoben wird. In sehr vielen Fällen lässt sich mit Aufopferung eines Theils der Substanz aus derartigen „inactiven" Verbindungen ein „activer" Theil direct isoliren, wenn man nämlich die Verbindung unter geeigneten Bedingungen theilweise vergähren lässt. Es wird nämlich hierbei hauptsächlich entweder der rechtsdrehende, oder der linksdrehende Antheil zerstört und der noch intakt gebliebene Rest zeigt Drehungsvermögen.

Aber man hat noch eine weitere interessante Thatsache aufgefunden, welche alle optisch activen Substanzen gemeinsam haben, dass in ihnen nämlich wenigstens ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, dessen vier Affinitäten durch vier verschie-

dene Radicale gesättigt sind. In der Fleischmilchsäure z. B. $CH_3 . CH(OH) . CO_2H$ ist das mittlere Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CH_3; 4) mit CO_2H. In der Aepfelsäure z. B. $CO_2H . CH_2 . CH(OH) . CO_2H$ ist das dritte Kohlenstoffatom verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CO_2H; 4) mit $CH_2 . CO_2H$ also wiederum mit vier unter einander verschiedenen Radicalen. In der Weinsäure endlich $CO_2H . CH(OH) . CH(OH) . CO_2H$ sind die beiden mittleren Kohlenstoffatome jedes mit vier verschiedenen Radicalen verbunden: 1) mit H; 2) mit OH; 3) mit CO_2H; 4) mit $CH(OH) . CO_2H$. Noch klarer tritt dieser Umstand hervor, wenn wir die Weinsäure folgendermassen schreiben:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ HO—\mathbf{C}—H \\ | \\ CH(OH) . COOH. \end{array}$$

Ein derartiges Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen Radicalen verbunden ist, nennt man asymmetrischen Kohlenstoff. Alle optisch activen Verbindungen enthalten wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sobald in einer optisch activen Verbindung durch irgend eine chemische Reaction die Asymmetrie des Kohlenstoffs vernichtet wird, ist die neu entstehende Verbindung optisch inactiv. Wenn z. B. in der Aepfelsäure $CO_2H . CH_2 . CH(OH) . CO_2H$ das CH(OH) in CH_2 verwandelt wird, ist die Asymmetrie des Kohlenstoffs nicht mehr vorhanden, denn es sind mit ihm zwei H, zwei mit einander identische Atome vereinigt. Die entstehende Verbindung $CO_2H . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ muss optisch inactiv sein.

Ein dreiwerthiger Alkohol der Butylreihe, das Butylglycerin, $CH_3 . CHOH . CHOH . CH_2OH$, welches dem gewöhnlichen Glycerin sehr ähnlich ist, kann hier übergangen werden, wichtiger ist der sauerstoffreichste Alkohol dieser Reihe, der Erythrit, $\begin{array}{l} CH(OH)—CH_2(OH) \\ | \\ CH(OH)—CH_2(OH) \end{array}$ oder $C_4H_{10}O_4$. Er kommt in der Natur vor, wird aus Erythrin, einem Bestandtheile einiger Flechtenstoffe, dargestellt und bildet grosse, wasserhelle, süss schmeckende Krystalle, die bei 120° schmel-

zen und in Wasser leicht löslich sind. Durch Salpetersäure wird ein dem Nitroglycerin analoger, heftig explodirender Körper gebildet, der Nitroerythrit, in welchem die vier Hydroxylwasserstoffe durch Salpetersäurereste ausgetauscht sind: $C_4H_6(ONO_2)_4$.

Durch Jodwasserstoffsäure wird Erythrit in secundäres Butyljodid übergeführt (wie Glycerin in Isopropyljodid), ferner kann er zu Erythritsäure, $CH_2OH.CHOH.CHOH.CO_2H$ oxydirt werden.

Die Weinsäure könnte, obwohl sie noch nicht aus ihm dargestellt worden ist, als seine Dicarbonsäure betrachtet werden und hätte dann zu ihm dieselbe Beziehung, wie die Oxalsäure zum Glycol.

Noch sind einige sauerstoffhaltige Verbindungen der C_4-Reihe zu erwähnen, welche ungesättigte Verbindungen sind, und zu den entsprechenden Butylverbindungen in derselben Beziehung stehen, wie die Allylverbindungen zu den Propylkörpern: Crotonaldehyd und Crotonsäure:

Der Crotonaldehyd, C_4H_6O, ist vorzüglich aus dem gewöhnlichen Aldehyd C_2H_4O durch Condensation erhalten worden.

Seine Constitution ist: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$.

$$CH_3{-}CHO + CH_3{-}CHO = CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO + H_2O.$$

Er ist eine stechend riechende, bei 105° siedende Flüssigkeit. Bei der Einwirkung von Chlor auf den gewöhnlichen Aldehyd entsteht Monochlorcrotonaldehyd $CH_3.CH = CCl.CHO$, eine stechend riechende, bei 149° siedende Flüssigkeit, welche leicht mit Chlor sich zu Trichlorbutyraldehyd $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$, Butylchloral genannt, vereinigt. Das Butylchloral, eine bei 165° siedende, dem gewöhnlichen Chloral ähnlich riechende Flüssigkeit, verbindet sich wie dieses mit Wasser zu festem Butylchloralhydrat $C_4H_5Cl_3O.H_2O$, mit Blausäure zu Butylchloralcyanhydrin etc.

Durch Oxydation des Crotonaldehyds erhält man die Crotonsäure, $CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$ oder $C_4H_6O_2$, eine bei 72° schmelzende, bei 184° siedende einbasische Säure, welche auch aus Cyanallyl C_3H_5CN und Kali erhalten werden kann.

Ausser dieser festen Crotonsäure sind noch bekannt: die Isocrotonsäure, wahrscheinlich ebenfalls $CH_3.CH{=}CH.CO_2H$, eine bei 172° destillirende Flüssigkeit, die schon bei der Destillation theilweise in feste Crotonsäure übergeht, ferner eine bei 182° siedende, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure $CH_2{=}CH.CH_2.CO_2H$ und die Methacrylsäure $CH_2{=}C.(CH_3).CO_2H$, welche bei 160° siedet und bei 16° erstarrt.

Erhitzt man Aepfelsäure auf 150°, so geht sie unter Wasserabspaltung über in

Fumarsäure, $\begin{array}{l}CH{-}COOH\\ \Vert\\ CH{-}COOH\end{array}$ oder $C_4H_4O_4$.

$$\begin{array}{l}CH(OH){-}COOH\\ \vert\\ CH_2{-}COOH\end{array} = \begin{array}{l}CH{-}COOH\\ \Vert\\ CH{-}COOH\end{array} + H_2O.$$

Die Fumarsäure kommt in manchen Pflanzen vor (im isländischen Moos, im *fumaria officinalis*). Sie ist eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bei 200° ist sie flüchtig, geht aber dabei über in das Anhydrid der isomeren:

Maleïnsäure (vielleicht $\left(\begin{array}{l}CH_2\ COOH\\ \vert\\ C\,.\,COOH\end{array}\right)$, welche bei 130° schmilzt, leicht löslich in Wasser ist und längere Zeit auf 130° erhitzt, sich wieder in Fumarsäure zurückverwandelt. Beide Säuren gehen durch Reduction in Bernsteinsäure über. Diese beiden Säuren zeichnen sich also gleichfalls durch ihren Mindergehalt an Wasserstoff aus.

Vôn anderen Verbindungen in dieser Gruppe wollen wir nur noch anführen

das Butylamin, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(NH_2)$ oder $C_4H_9(NH_2)$, das bei 75° sîedet, und

das Isobutylamin, $\begin{array}{l}CH_3{-}CH{-}CH_2{-}(NH_2)\\ \quad\quad\ \vert\\ \quad\quad CH_3\end{array}$ oder $C_4H_9(NH_2)$, das bei 70° siedet.

Beide Flüssigkeiten haben ammoniakalischen Geruch und basische Eigenschaften, sie bilden mit Säuren krystallisirende Salze.

C_5 Reihe.

Amylverbindungen.

In der Amyl- oder Quintanreihe, in welcher schon die Atome der gesättigten Wasserstoffverbindung C_5H_{12} in drei verschiedenen Weisen gelagert sein können:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3,$$

$$CH_3-CH_2-CH<{CH_3 \atop CH_3}$$

$$\text{und } CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

bieten sich zwar sehr viele Fälle von Isomerien dar, allein nur ein geringer Theil von ihnen ist bekannt, und auch von den bekannten Verbindungen ist die Constitution nicht immer mit Sicherheit nachgewiesen.

Von den acht theoretisch möglichen Alkoholen sind sieben bekannt, von denen drei primäre Alkohole sind, drei secundäre und einer tertiär.

1) Normaler Amylalkohol

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH) \text{ oder } C_5H_{12}O,$$

aus der normalen Valeriansäure dargestellt, ist eine erstickend riechende, bei 137° siedende, farblose Flüssigkeit. Aus diesem Alkohol ist das Chlorid $C_5H_{11}Cl$ dargestellt worden, welches bei 107° siedet, das Bromid (Siedep. 129°) und das Jodid (Siedep. 155°).

Durch Oxydation geht er in normalen Valeraldehyd und normale Valeriansäure über.

2) Gewöhnlicher Amylalkohol oder **Gährungsamylalkohol,** ${CH_3 \atop CH_3}>CH.CH_2,CH_2OH$ oder $C_5H_{12}O$, ist der Hauptbestandtheil des Fuselöls. Er wird bei der alkoho-

lischen Gährung des Zuckers gebildet und von dem Rohspiritus durch Destillation getrennt. Der Amylalkohol siedet bei 131.4°, ist eine farblose Flüssigkeit, deren widriger Geruch zum Husten reizt. Das aus ihm dargestellte Chlorid $C_5H_{11}Cl$ siedet bei 99°, das Jodid bei 147°.

Aus ihm sind fast alle Derivate dargestellt worden, welche aus dem Aethylalkohol erhalten worden sind. Wir unterlassen deren Beschreibung, weil ihre Constitution und ihre charakteristischen Eigenschaften sich aus ihrer Vergleichung mit den entsprechenden Aethylkörpern ergeben. Nur das salpetrigsaure Amyl, Amylnitrit, $C_5H_{11}ONO$, welches zu medizinischen Zwecken Verwendung findet, sei hier hervorgehoben. Es wird durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in heissen Amylalkohol dargestellt und ist eine eigenthümlich, nicht unangenehm riechende, bei 97° siedende, beim Aufbewahren allmählich sich zersetzende Flüssigkeit.

Durch Oxydation geht der Amylalkohol in Valeraldehyd und in Valeriansäure über, die natürlich beide von dem normalen Aldehyd und der normalen Säure in ihren Eigenschaften differiren.

3) Mit diesem Alkohol zugleich ist ein zweiter Amylalkohol im Fuselöl enthalten, welcher sich von dem besprochenen hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass er die Polarisationsebene nach links dreht. Er heisst activer Amylalkohol, hat die Constitution $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!>CH{-}CH_2OH$ und siedet bei 127°.

4) Isopropylmethylcarbinol, $CH_3{-}CH(OH){-}CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ $(=C_5H_{12}O)$ ist ein secundärer Alkohol, der durch Reduction des Isopropylmethylketons dargestellt worden und eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit ist, welche bei 113° siedet.

5) Propylmethylcarbinol $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$, siedet bei 119°.

6) Diäthylcarbinol $C_2H_5.CH(OH).C_2H_5$, siedet bei 117°.

7) Aethyldimethylcarbinol, Amylenhydrat, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C(OH){-}C_2H_5$, siedet bei 103°. Bei der Oxydation liefert dieser Alkohol nur Essigsäure.

Von Aldehyden sind bekannt:

1) der normale Valeraldehyd (Siedep. 102°) und
2) der gewöhnliche Valeraldehyd (Siedep. 92°).

Beide Aldehyde sind Flüssigkeiten von dem gewöhnlichen Aldehyd ähnlichem, erstickendem Geruch.

Von den vier nach unserer Theorie möglichen Säuren sind drei bekannt:

1) Normale Valeriansäure,

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \text{ oder } C_5H_{10}O_2.$$

Sie wurde aus normalem Cyanbutyl durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, besitzt einen der Buttersäure ähnlichen Geruch, ist in Wasser etwas löslich und siedet bei 185°. Sie unterscheidet sich in ihren Eigenschaften sowohl wie in ihren Salzen von der

2) gewöhnlichen Valeriansäure oder **Baldriansäure,** *Acidum valerianicum,* $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH\,.\,CH_2\,.\,CO_2H$ oder $C_5H_{10}O_2$. Diese kommt in der Baldrianwurzel und neben Buttersäure im faulenden Käse vor und wird entweder aus der Baldrianwurzel oder durch Oxydation des Gährungsamylalkohols dargestellt. Sie ist eine eigenthümlich nach faulem Käse riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, und siedet bei 175°. Die nicht entwässerte Säure enthält 1 Mol. $H_2O : C_4H_9\,.\,C(OH)_3$ und siedet bei ca. 165°. Sie bildet krystallisirende Salze.

Von den Salzen der gewöhnlichen Valeriansäure sind hervorzuheben:

Valeriansaures Wismuth, *Bismuthum valerianicum,* $Bi(OH)_2C_5H_9O_2$, (also ein basisches, dem basisch salpetersauren Wismuth analog zusammengesetztes Salz), ist ein weisses, nach Baldriansäure riechendes, in Wasser unlösliches Pulver.

Valeriansaures Zink, *Zincum valerianicum,* $Zn(C_5H_9O_2)_2$, durch Auflösen von Zinkcarbonat in Baldriansäure darstellbar, bildet weisse, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, nach Baldriansäure riechende, süss und adstringirend schmeckende Krystalle.

3) Die bei der Oxydation des nach links drehenden Amylalkohols entstehende Säure unterscheidet sich von dieser Valeriansäure dadurch, dass sie das polarisirte Licht stark nach rechts dreht. Ihre Constitution ist $\frac{CH_3.CH_2}{CH_3}{>}CH{-}CO_2H$, Methyläthylessigsäure. Sie siedet bei 177°.

4) Trimethylessigsäure, $CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}{-}COOH = C_5H_{10}O_2$, durch Digestion von tertiärem Butyljodid mit Cyankalium und Zerlegung des entstehenden Cyanids mit Kalilauge erhalten:

$$(CH_3)_3\,.\,CJ + KCN = (CH_3)_3\,.\,C\,.\,CN + KJ$$

$$(CH_3)_3\,.\,C\,.\,CN + KHO + H_2O = (CH_3)_3\,.\,C\,.\,CO_2K + NH_3:$$

ist eine feste, bei 34° schmelzende, bei 161° siedende Masse.

Die verschiedenen bereits bekannten Glycole und Glycolsäuren mögen hier übergangen werden, dagegen sind erwähnenswerth die Dicarbonsäuren dieser Reihe von der Formel $C_5H_8O_4$.

1) Glutarsäure, $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ durch Zersetzen des normalen Propylencyanids $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN$ dargestellt, bildet grosse, sehr leicht lösliche, bei 97° schmelzende Krystalle.

2) Brenzweinsäure $CH_3.CH<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, durch Zersetzen des gewöhnlichen Propylencyanids $CH_3.CH(CN).CH_2(CN)$, ausserdem durch trockene Destillation der Weinsäure dargestellt, bildet kleine, durchsichtige, bei 112° schmelzende Krystalle.

3) Aethylmalonsäure $CH_3.CH_2.CH<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, durch Zersetzen der αCyanbuttersäure dargestellt, schmilzt auch bei 112°, zerfällt aber schon bei 160° in Kohlensäure und Buttersäure.

4) Dimethylmalonsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, schmilzt unter Zersetzung bei 170°.

Zu den ungesättigten Verbindungen dieser Reihe gehört die Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, welche in der Angelikawurzel vorkommt, in wasserhellen Säulen krystallisirt, bei 45° schmilzt und bei 190° siedet. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich. Ferner die Methylcrotonsäure oder Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$, welche im Crotonöl und im Römisch-Camillenöl vorkommt, in Prismen oder Tafeln krystallisirt, bei 64° schmilzt und bei 198° siedet; dann die Allylessigsäure $C_5H_8O_2$, eine bei 182° siedende Flüssigkeit.

C_6 Reihe.

Hexylverbindungen.

Noch weniger vollständig gekannt und minder aufgeklärt in ihrer Constitution sind die Verbindungen der C_6-Reihe.

In diese Reihe gehört eine Klasse von Körpern, die von äusserster Wichtigkeit für den Lebensprocess sind und ihren Namen dem Umstande verdanken, dass sie fast alle Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss bezitzen, wie diese beiden Elemente Wasser bilden, die sogenannten Kohlenhydrate.

Wir erwähnen hier den normalen Hexylalkohol, welcher als Buttersäureäther im ätherischen Oel des Samens von *Heracleum giganteum* vorkommt und bei 158° siedet; und den durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mannit als Jodid und aus diesem durch Behandlung mit Silberoxyd erhaltenen secundären Hexylalkohol, welcher bei 137° siedet. Ausserdem sind, analog der Darstellungsweise des Trimethylcarbinols (S. 129) durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Butyrylchlorid und auf Isobutyrylchlorid, ferner von Zinkäthyl auf Aethylchlorid eine Reihe von tertiären Hexylalkoholen (Dimethylpropylcarbinol, bei 115° siedend, Dimethylisopropylcarbinol, bei 113° siedend, und Diäthylmethylcarbinol, bei 120° siedend) dargestellt worden.

Als einbasische Säure dieser Reihe ist zu erwähnen:

Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, welche in der Butter und in anderen Fetten vorkommt. Sie siedet bei 205° und ist in Wasser schwer löslich.

Ferner ist hervorzuheben eine Glycolsäure dieser Reihe, die Leucinsäure $C_6H_{12}O_3$ und deren Amidosäure, die zu ihr in demselben Verhältniss steht, wie das Glycocoll zur Aethylglycolsäure, das **Leucin,** $C_6H_{13}NO_2 = C_5H_{10}(NH_2)COOH$. Das Leucin kommt im Pankreas, im Speichel etc. vor und ist auch ein Zersetzungsproduct der Eiweisskörper. Es bildet weisse, in Wasser lösliche, bei 170° schmelzende Blättchen und liefert mit Kaliumhydrat geschmolzen unter Ammoniak- und Wasserstoffentwickelung Kaliumcarbonat und baldriansaures Kalium:

$$C_6H_{13}NO_2 + 3\,KHO = K_2CO_3 + C_5H_9KO_2 + NH_3 + 2\,H_2.$$

Von hervorragender Bedeutung ist die

Citronensäure, *Acidum citricum.* $C_6H_8O_7$. Sie ist eine Tricarbonsäure, also dreibasisch. Sie kommt in den Citronen und anderen sauren Früchten vor, wird aus dem Citronensaft dargestellt und krystallisirt in grossen wasserhellen Säulen mit einem Molecül Wasser. Sie löst sich in 4 Thln. Wasser und in Alkohol und ist an feuchter Luft zerfliesslich. In wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zersetzt sie sich unter Schimmelbildung.

Künstlich ist sie aus dem symmetrischen Dichloraceton $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$ dargestellt worden, indem dieses durch Blausäure und Salzsäure in die *Dichloracetonsäure* $CH_2Cl.C(OH).CH_2Cl$ (vgl.

$$\overset{}{\underset{CO_2H}{|}}$$

S. 132) und letztere mittelst Cyankalium in die *Dicyanacetonsäure* $CN.CH_2.C(OH).CH_2.CN$ übergeführt wurde. Durch Zer-

$$\underset{CO_2H}{|}$$

setzung der Cyanacetonsäure mit Salzsäure endlich wurde die Citronensäure $CO_2H.CH_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ erhalten.

$$\underset{CO_2H}{|}$$

Beim Erhitzen über 150° giebt sie Wasser aus, und es bleibt *Aconitsäure* $C_6H_6O_6$, (bei 140° schmelzend) zurück, die weiter erhitzt unter Kohlensäureentwickelung in die beiden isomeren Säuren, *Citraconsäure* (bei 80° schmelzende, zerfliessliche, vierseitige Säulen) und *Itaconsäure*, (bei 160° schmelzende Rhombenoctaëder) $C_5H_6O_4$, übergeht. Diese beiden Dicarbonsäuren der C_5-Reihe können die eine in die andere übergeführt werden, ausserdem liefert die Citraconsäure beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure eine dritte isomere Säure, die *Mesaconsäure*, $C_5H_6O_4$ (dünne, bei 200° schmelzende Prismen), während noch eine vierte isomere Säuse, *Paraconsäure* (bei 70° schmelzend) auf indirectem Wege aus der Itaconsäure, durch Addition von Salzsäure zu derselben und Zersetzen des Products mit Wasser, gewonnen werden kann.

Die Citronensäure liefert als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der anderen Metalle (namentlich die neutralen Salze) schwer löslich sind. Hervorzuheben sind:

Citronensaures Calcium, $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$, ein weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem jedoch ganz unlöslich ist und daher beim Kochen seiner kalt gesättigten Lösung sich ausscheidet (charakteristisch für Citronensäure).

Citronensaures Magnesium, *Magnesia citrica*, $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$, erhalten durch Neutralisation von Citronensäure mit Magnesiumcarbonat, ist eine in Wasser sich langsam aber reichlich lösende krystallinische Masse.

Citronensaures Eisenoxyd, *Ferrum citricum oxydatum*, $Fe_2(C_6H_5O_7)_2$, durch Auflösen von Ferrihydrat in Citronensäure zu erhalten, bildet eine braunrothe, in Wasser leicht lösliche Masse. Ausser diesem Salz war früher noch eine Doppelverbindung von citronensaurem Eisenoxyd mit citronensaurem Ammonium officinell, *Ferrum citricum ammoniatum*, die ebenfalls eine rothbraune, amorphe, in Wasser leicht lösliche Substanz darstellt.

Als sechsatomiger Alkohol der Hexylgruppe ist noch hervorzuheben der

Mannit, $C_6H_{14}O_6$, der im Pflanzenreiche sehr verbreitet, vorzüglich aber in der Manna (dem eingetrockneten Saft der Mannaesche) sich findet. Er steht in naher Beziehung zu den verschiedenen Zuckerarten und kann aus einigen von ihnen durch Reduction gewonnen werden:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Er krystallisirt in Prismen oder Nadeln, die bei 166° schmelzen, verliert beim Erhitzen auf 200° ein Mol. Wasser und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen vollständig. In Berührung mit Käse und Kreide zerfällt er bei 40° in Alkohol, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff.

Er vereinigt sich mit Säuren zu Aethern. Mit Jodwasserstoffsäure digerirt, liefert er ein secundäres Hexyljodid:

$$C_6H_{14}O_6 + 11HJ = C_6H_{13}J + 6H_2O + 5J_2;$$

mit Salpetersäure liefert er einen Salpetersäure-Aether, Nitromannit, $C_6H_8(ONO_2)_6$, welcher in Nadeln krystallisirt, bei 108° schmilzt und bei 120° explodirt. Durch Oxydation geht der Mannit in Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, und Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ über.

Isomer mit Mannit ist Dulcit, $C_6H_{14}O_6$, welcher ebenfalls ein sechsatomiger Alkohol ist, grosse Krystalle bildet, ein Nitrodulcit, $C_6H_8(NO_3)_6$, liefert und sich in allen Reactionen dem Mannit ähnlich verhält. Er schmilzt bei 188° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Oxydation geht er in Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, über.

Zuckersäure und Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, entstehen bei der Oxydation vieler Zucker- und Gummisorten. Die Zuckersäure krystallisirt nicht und ist zerfliesslich, die Schleimsäure krystallisirt und ist in Wasser fast unlöslich. Sie sind beide zweibasische Säuren.

Dem Mannit schliessen sich zwei zuckerähnliche Stoffe an, die durch den Mindergehalt von H_2O sich von ihm unterscheiden, Quercit und Pinit, $C_6H_{12}O_5$. Beide krystallisiren und zersetzen sich beim Erhitzen. Quercit kommt in den Eicheln, Pinit im Harze von *Pinus lambertiana* (in Californien) vor.

Die Kohlenhydrate werden später für sich abgehandelt werden.

Der Verbindungen mit höherem Kohlenstoff sind nur wenige in jeder Gruppe hervorzuheben, wir werden sie daher ohne Gruppengliederung nach einander erwähnen. Ihre Constitution ist meist noch unbekannt.

Normaler Heptylalkohol, Oenanthylalkohol, $C_7H_{16}O$, aus Oenanthaldehyd dargestellt, siedet bei 177°.

Oenanthaldehyd, Oenanthol, $C_7H_{14}O$, durch trockene Destillation des Ricinusöls zu erhalten, siedet bei 154°.

Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$, ensteht bei der Oxydation des Ricinusöls, ist fast unlöslich in Wasser und siedet bei 223°.

Secundärer Octylalkohol, Caprylalkohol, $C_8H_{18}O$, wird aus Ricinusöl dargestellt. Er ist ein bei 181° siedendes Oel.

Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, kommt neben Capronsäure vor, krystallisirt unter 15°, siedet bei 234° und ist in Wasser fast unlöslich.

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, kommt im Geranienöl vor, schmilzt bei 12°, siedet bei 254° und ist fast unlöslich in Wasser.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, kommt neben Capronsäure und Caprylsäure vor, bildet eine bei 30° schmelzende, bei 270° siedende, schweissähnlich riechende, krystallinische Masse.

In den Fetten und Oelen kommen noch einige Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte vor. Die Fette und Oele sind nämlich fast ohne Ausnahme ein Gemenge von neutralen Glycerinäthern einiger einbasischen Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt. Aus diesen Aethern, Glyceriden, gewinnt man die Säuren entweder durch Verseifung, d. h. indem man sie durch Alkalien zersetzt, die Säure an das Alkali bindet und das Glycerin in Freiheit setzt, oder indem man sie durch erhitzten Wasserdampf zerlegt. Die Säuren, welche in den Fetten aufgefunden und isolirt worden sind, sind:

Laurostearinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, aus dem Fette verschiedener Lorbeerarten, schmilzt bei 44°;

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, aus der Muskatbutter, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 54°.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, **Stearinsäure,** $C_{18}H_{36}O_2$ und **Oelsäure,** $C_{18}H_{34}O_2$, welche als Glyceride die meisten Fette und Oele zusammensetzen. Die Palmitinsäure schmilzt bei 62°, die Stearinsäure schmilzt bei 69°, die Oelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche bei 4° erstarrt, alsdann aber erst bei 14° schmilzt. Die Oelsäure ist nicht unzersetzt flüchtig. Durch Salpetrigsäureanhydrid wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, indem sie in eine isomere Modification, die bei 44° schmelzende Elaïdinsäure, übergeht.

Man trennt diese drei Säuren, nachdem man sie aus ihrer Verbindung mit Glycerin in Freiheit gesetzt, so von einander, dass man sie zuerst stark presst, wodurch die Oelsäure abgeschieden wird, dann durch häufiges Umkrystallisiren oder durch partielle Fällung die Palmitinsäure von der Stearinsäure scheidet. Die partielle Fällung geschieht in der Weise, dass man sie in das Kaliumsalz verwandelt, dieses mit einer nicht hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Fettsäuren zum Theil ausfällt, die gefällten Säuren wieder in das Kaliumsalz verwandelt, dieses wieder mit einer unzureichenden Menge Salzsäure zersetzt, und diese Operation so oft wiederholt, bis die gefällte Fettsäure einen constanten Schmelzpunkt zeigt. Bei der partiellen Fällung wird nämlich die Stearinsäure zuerst ausgeschieden.

Unsere Stearinkerzen bestehen aus einem Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure.

In den Knochenhöhlen des Schädels mancher Walfische kommt ein Fett vor, **Walrath,** *Cetaceum,* genannt, welches

kein Glycerid ist, sondern der Palmitinsäure-Aether eines einatomigen Alkohols, des Cetylalkohols, $C_{16}H_{34}O$, der bei 55° schmilzt. Auch die Wachsarten sind Aether einbasischer Alkohole, und zwar besteht das chinesische Wachs hauptsächlich aus dem Aether des Cerotylalkohols, $C_{27}H_{56}O$, mit der Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, also aus Cerotinsäure-Cerotyläther, $C_{27}H_{55}(C_{27}H_{53}O_2)$, und das Bienenwachs hauptsächlich aus dem Aether des Melissylalkohols, $C_{30}H_{62}O$, mit der Palmitinsäure.

Der Oelsäure ähnlich sind die Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$, welche als Glycerid in den trocknenden Oelen (Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl) vorkommt und durch Salpetrigsäureanhydrid nicht verändert wird, und die Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, im Ricinusöl als Glycerid vorkommend, ein bei 0° erstarrendes Oel, welches durch Salpetrigsäureanhydrid in Ricinelaïdinsäure (bei 50° schmelzend) umgewandelt und bei der trockenen Destillation zu Oenanthol und Oenanthylsäure zersetzt wird.

Fette.

Die in der Natur vorkommenden Fette sind, wie bereits erwähnt, meist Gemenge von Glyceriden der Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, der Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, und der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$. Sie sind im Thier- und Pflanzenreich sehr verbreitet. Bei den Thieren finden sie sich hauptsächlich unter der Haut, um die Eingeweide und auf den Muskeln, bei den Pflanzen vorzüglich in den Samen. In reinem Zustande sind sie farblos, ohne Geruch und Geschmack, jedoch sind sie meist wegen eingetretener geringer Zersetzung oder wegen geringer Beimengungen gelblich gefärbt und besitzen dann Geruch und Geschmack.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Fette entweder flüssig oder fest, was durch das verschiedene Verhältniss zwischen Oelsäure-Glycerinäther (Oleïn) und den Glyceriden der Palmitin- und Stearinsäure (Palmitin und Stearin) bedingt ist. Das Stearin nämlich, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, schmilzt erst bei 71°, das Palmitin $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$ bei 61°, das Oleïn $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ dagegen ist auch unter 0° noch flüssig. Wenn demnach bei einem Fett das Oleîn vorherrscht, so ist dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wenn hingegen das Palmitin und namentlich das Stearin vorherrscht, so ist das betreffende Fett bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmilzt bei um so höherer Temperatur, je weniger Oleïn und je mehr Stearin es enthält. Die festen Fette heissen je nach ihrer Consistenz Talg, Butter, Schmalz, die flüssigen Fette heissen fette Oele. Alle festen Fette sind schon unter 100° schmelzbar.

In Wasser sind sie unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether leicht löslich. Auf Papier und Holz erzeugen sie durchscheinende, beim Erwärmen nicht verschwindende Flecke, die sog. Fettflecke. Sie lassen sich, ohne Veränderung zu erleiden, bis auf etwa 300° erhitzen, in höherer Temperatur jedoch werden sie vollständig zersetzt. Es entstehen dabei verschiedene Kohlenwasserstoffe, verschiedene Säuren, darunter Kohlensäure, und andere meist unangenehm riechende Stoffe, darunter Acroleïn. Sie sind alle specifisch leichter als Wasser, schwimmen daher auf demselben.

Durch Alkalien und alkalische Erden werden die Fette in Glycerin und Fettsäure zerlegt, welche mit dem Alkali (oder der alkalischen Erde) sich zum Salz vereinigt. Die fettsauren Salze der Alkalien (Kalium und Natriumsalze) heissen Seifen. In derselben Weise werden die Fette auch durch Zinkoxyd und Bleioxyd zerlegt, die dabei entstehenden Metallsalze heissen Pflaster.

Die Kaliumsalze der Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur weich, die Natriumsalze hart. Beim Verseifen der Fette mit Kaliumhydrat erhält man daher die Schmierseifen, mit Natriumhydrat dagegen die harten Seifen. Sowohl die Kali- wie die Natronseifen sind in reinem Wasser löslich und bilden eine stark schäumende Flüssigkeit. Durch Auflösen verschiedener Salze, wie Kochsalz, Natriumsulfat, Chlorkalium, in Seifenlösung werden die Seifen ausgeschieden. Darauf beruht das Aussalzen der Seifen. Auch in Alkohol sind die Alkaliseifen (zu einer nicht schäumenden Flüssigkeit) löslich. Alle anderen Salze der Fettsäuren sind in Wasser unlöslich. Setzt man daher eine Seifenlösung zu gewöhnlichem Wasser, welches stets Kalksalze (Calciumsulfat und Calciumbicarbonat) gelöst enthält, so entsteht ein flockiger Niederschlag von Kalkseife, und die Flüssigkeit erlangt erst die Fähigkeit, beim Umschütteln zu schäumen, wenn alle Kalksalze vollständig ausgefällt sind. Darauf beruht die Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers.

An der Luft erleiden die Fette meist eine Veränderung. Einige von ihnen werden allmählich selbst wenn sie chemisch rein waren, zu einer durchsichtigen festen Masse, sie trocknen ein (trocknende Oele). Dabei nehmen sie Sauerstoff aus der Luft auf, werden also höher oxydirt. Die trocknenden Oele enthalten stets ausser den gewöhnlichen Glyceriden noch die Glycerinäther kohlenstoffreicher ungesättigter Säuren (namentlich der Leinölsäure), welche im Verhältniss zum Kohlenstoff meist noch weniger Wasserstoff enthalten als die Oelsäure. Diese ungesättigten Glyceride nehmen aus der Luft Sauerstoff auf und werden dadurch fest.

Andere dagegen halten sich in chemisch reinem Zustande unverändert, da sie jedoch meist fremde Beimengungen, namentlich Eiweisskörper, Schleim etc. enthalten, so gerathen sie nach einiger Zeit in eine Art Gährung, die fetten Säuren werden in Freiheit gesetzt und ertheilen dem Fett ihren Geruch und Geschmack. Die Fette werden ranzig. Bei den trocknenden Oelen verhindern diese Beimengungen das Eintrocknen. Durch concentrirte Schwefel-

säure werden die Fette in der Kälte nicht angegriffen, dagegen werden die Eiweisskörper etc. dadurch schnell zerstört. Um daher die Fette von ihren Begleitern zu befreien, werden sie mit etwa 3—4 Procent concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, die Schwefelsäure sinkt mit den verkohlten Eiweissstoffen zu Boden und kann entfernt werden. Man nennt dies das Raffiniren. Das Brennöl wird auf diese Weise raffinirt, weil seine Verunreinigungen sonst im Docht verkohlen und denselben verstopfen würden.

Unter den thierischen Fetten heben wir hervor: Menschenfett, Rindstalg, Hammeltalg und Schweinefett, welche alle aus Gemengen von Palmitin, Stearin und Oleïn bestehen:

$$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3 = C_{51}H_{98}O_6 \text{ Palmitin,}$$
$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 = C_{57}H_{110}O_6 \text{ Stearin,}$$
$$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 = C_{57}H_{104}O_6 \text{ Oleïn.}$$

Die Bestandtheile der Fette besitzen also ein ausserordentlich hohes Moleculargewicht.

Wir erwähnen ausserdem noch die Butter, welche neben diesen Glyceriden die Glycerinäther der Buttersäure, $C_4H_8O_2$, Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, und Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, enthält.

In den pflanzlichen Fetten scheint das Oleïn vorzuwalten, sie sind daher meist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Wir heben hervor:

Olivenöl oder Baumöl, welches in den fleischigen Theilen der Oliven enthalten ist und durch Auspressen derselben gewonnen wird. Es wird einige Grade unter 0° fest.

Cocosnussöl, aus den Cocosnusskernen zu erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es schmilzt bei 20°.

Palmöl, aus *Cocos bulyracea* gewonnen, schmilzt bei 27°.

Mandelöl, durch Auspressen der Mandeln erhalten. Es erstarrt bei —27°.

Alle diese Oele trocknen nicht ein. Zu den trocknenden Oelen gehören:

Crotonöl, aus den Samen von *Croton tiglium* durch Auspressen gewonnen.

Ricinusöl, aus den Samen von *Ricinus communis* durch Auspressen zu erhalten, dickes farbloses Oel von scharfem Geschmack.

Leinöl, aus den Leinsamen gewonnen. Hellgelbes, eigenthümlich riechendes und schmeckendes Oel, trocknet rasch aus und findet daher bei der Firnissbereitung Anwendung.

Hanföl, aus den Hanfsamen gewonnen. Wird ebenfalls zu Firniss verwendet.

Mohnöl, aus den Mohnsamen. Hellgelbes, dünnflüssiges Oel, hauptsächlich zu Speisen, doch auch zu Firnissen verwendet.

Kohlenhydrate.

Unter Kohlenhydraten versteht man eine Klasse von Körpern, die sämmtlich der Hexylgruppe angehörend, Wasserstoff und Sauerstoff, wenn auch in verchiedenen Mengen, doch meist in dem Verhältniss besitzen, wie diese Elemente Wasser bilden. Sie sind im Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet und machen den wichtigsten Bestandtheil des Pflanzenleibes aus. Sie bilden eine Gruppe nahe verwandter Körper, sind entweder gährungsfähig, oder können doch meist leicht in gährungsfähige Stoffe übergeführt werden.

Die Gruppe der Kohlenhydrate zerfällt in drei Unterabtheilungen: die erste hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, die zweite kann als Anhydride der ersten betrachtet werden und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$:

$$2\,C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11},$$

die dritte endlich als zweite Anhydride mit der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Ihr Molecül ist jedenfalls ein Vielfaches von $C_6H_{10}O_5$.

Die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ besitzen: Traubenzucker, Fruchtzucker, Lactose; die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$: Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Melitose, Melezitose, Trehalose; die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$: Dextrin, Gummi, Glycogen, Stärkemehl, Cellulose, Tunicin, Pflanzenschleim.

Ueber die Constitution dieser Körper ist noch nichts mit Sicherheit festgestellt worden. Dass in der C_6 Gruppe die Zahl der Isomerien eine ausserordentlich grosse sein kann, leuchtet ein, sind doch schon 5 Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} und 5 sechswerthige Alkohole denkbar, von denen wir den Mannit und den Dulcit kennen gelernt haben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Körper $C_6H_{12}O_6$ aldehydartige oder ketonartige Stoffe sind, z. B.:

$$CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CHO = C_6H_{12}O_6,$$

und dass alsdann die Körper $C_{12}H_{22}O_{11}$ durch Zusammenlagerung zweier Molecüle $C_6H_{12}O_6$ unter Abspaltung eines Molecüls Wasser entstanden sind, etwa wie das Diglycol aus Glycol.

Die in Wasser löslichen Kohlenhydrate zeigen die Eigenthümlichkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen, sie sind optisch activ, wie wir es schon bei der Weinsäure kennen gelernt haben. Sie sind alle indifferent, d. h. weder Basen noch Säuren, zersetzen sich beim Erhitzen in eine Menge von Stoffen niederer Constitution und hinterlassen Kohle. Durch oxydirende Mittel werden sie in Zuckersäure oder Schleimsäure übergeführt, schliesslich in Oxalsäure.

Traubenzucker, Glycose, Krümelzucker, **Dextrose,** $C_6H_{12}O_6$, ist stets neben Fruchtzucker in den Trauben, Feigen, Kirschen und vielen anderen süssen Früchten, ferner im Honig enthalten. In geringer Menge kommt er in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, namentlich im Harn der Diabetiker vor und entsteht aus dem Rohrzucker neben Fruchtzucker bei Einwirkung verdünnter Säuren auf denselben, ferner aus den meisten Kohlenhydraten, als Gummi, Stärkemehl, Cellulose, auch aus vielen sog. Glycosiden (siehe später), durch die Einwirkung von Speichel, Pancreassaft, Darmsaft, Diastase (s. später) etc.

Man erhält den Traubenzucker anfangs als dicken Syrup, allmählich aber krystallisirt er aus seiner concentrirten Lösung in blumenkohlartigen Massen heraus und enthält dann 1 Mol. Krystallwasser, aber aus absolutem Alkohol, ebenso aus Wasser bei ca. 65^0 krystallisirt er wasserfrei. Er dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts und zwar in frisch bereiteter Lösung etwa doppelt so stark als nach längerem Stehen oder nach kurzem Kochen seiner Lösung.

Auf 170^0 erhitzt, spaltet er Wasser ab und verwandelt sich in Glycosan, $C_6H_{10}O_5$, bei stärkerem Erhitzen verliert er noch mehr Wasser und geht in Caramel über, ein braungefärbtes Gemenge verschiedener Verbindungen, die sämmtlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, wie diese Elemente Wasser erzeugen, enthalten. Bei noch stärkerem Erhitzen liefert er Grubengas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Essigsäure, Aldehyd, Aceton etc., während eine grossblasige, glänzende Kohle zurückbleibt.

Der Traubenzucker vereinigt sich mit Basen, wird aber sehr leicht dadurch tiefgreifend zersetzt, ferner mit Kochsalz, giebt mit vielen organischen Stoffen, namentlich Säuren, äther-

artige Verbindungen (Glucoside), welche sich den Glyceriden ähnlich verhalten.

Bei Gegenwart von Basen oxydirt sich der Traubenzucker leicht. So verwandelt er Kupferoxyd in alkalischer Lösung schon in der Kälte in Kupferoxydul. Diese Eigenschaft wird zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers in manchen Lösungen (z. B. im Harn) benutzt.

Man löst Kupfersulfat unter Zusatz von Weinsäure in Natronlauge, bringt diese Lösung zum Kochen und setzt die zu prüfende Flüssigkeit hinzu. Entsteht in der tiefblauen Flüssigkeit ein rother Niederschlag von Kupferoxydul, so ist die Gegenwart von Traubenzucker nachgewiesen.

Durch Salpetersäure wird der Traubenzucker zu Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure oxydirt, durch Natriumamalgam zu Mannit reducirt.

In Berührung mit Fermenten wird der Traubenzucker leicht zerlegt, Hefe erzeugt die alkoholische, Käse die Buttersäure- und Milchsäuregährung.

Gährung. Ein in Fäulniss begriffener Stoff bewirkt häufig die Zersetzung anderer für sich nicht veränderlicher Stoffe, man nennt dann den faulenden Stoff Ferment, den durch das Ferment zerfallenden Stoff gährungsfähig. Die Art des Zerfallens gährungsfähiger Körper wird durch die Natur des Ferments bedingt. Das Ferment selbst aber nimmt nur insofern an der Gährung theil, als es dieselbe bewirkt, seine Elemente treten nicht in die Producte der Gährung ein. Das Ferment kann eine organische, leicht zersetzbare Verbindung sein, oder ein organisirtes Wesen. So sind fast alle Eiweisskörper und die ihnen nahestehenden Stoffe gährungserregend. Zu ihnen gehören:

Diastase, eine in keimenden Getreidesamen durch Zersetzung des Klebers entstehende Substanz.

Synaptase oder Emulsin, eine in den Mandeln vorkommende, der Diastase sehr ähnliche Substanz.

Der lösliche Theil der Hefe, der Speichel, der Pancreassaft u. a.

Von organisirten Fermenten existiren ebenfalls verschiedene Arten:

Hefe, Ferment der Alkoholgährung. Die Hefe besteht aus mikroskopischen Pflanzenzellen (*Mycoderma cerevisiae*), die kettenförmig sich aneinander reihend durch Knospung sich fortpflanzen. Aber nicht nur die Gegenwart der Hefe, sondern ihr Leben ist nothwendig, um die Gährung zu unterhalten, mit dem Absterben der Hefe hört auch die Gährung auf. Durch Hefe werden die Zuckerarten zersetzt, die Hauptproducte der Zersetzung sind Aethylalkohol und Kohlensäure:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Nebenher findet aber auch die Bildung anderer Stoffe statt, vor allem die der höher constituirten Alkohole, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Gährungsamylalkohol etc., ferner entstehen Glycerin und Bernsteinsäure.

Ausser der Hefe giebt es noch verschiedene Arten von vegetabilischen Fermenten, von denen eins die Milchsäuregährung, das Zerfallen eines Mol. Zuckers in zwei Mol. Milchsäure veranlasst:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3,$$

und bei fortdauernder Wirkung die Milchsäure unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwickelung in Buttersäure überführt:

$$2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2,$$

das andere die schleimige Gährung, bei welcher neben Milchsäure Mannit und Gummi auftreten, bewirkt.

Bei der Gährung mittelst organisirter Fermente scheinen durch jede besondere Art des Ferments auch dieser Art eigenthümliche Gährungsproducte zu entstehen, und es dürfte deshalb die Bildung der sog. Fuselöle bei der weingeistigen Gährung der Entwickelung anderer Organismen neben der Hefe zuzuschreiben sein.

Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$. Auch Schleimzucker, **Levulose** genannt, durch seine sehr geringe Krystallisationsfähigkeit und durch sein Vermögen, die Polarisationsebene nach links zu drehen, vom Traubenzucker verschieden. Er findet sich neben Traubenzucker im Honig und in den süssen Früchten und entsteht neben diesem aus dem Rohrzucker. Er ist gewöhnlich ein farbloser Syrup, kann aber, wenn auch schwierig, krystallisirt erhalten werden, ist in allen Verhältnissen

in Wasser, leicht in Alkohol löslich und verhält sich Alkalien und alkalischer Kupferoxydlösung gegenüber, ebenso beim Erhitzen, wie Traubenzucker. Durch Fermente wird er in Gährung versetzt und liefert dieselben Producte wie Traubenzucker.

Beim Kochen von Dextrose oder von Levulose (oder von Rohrzucker) mit Kalk entsteht das Calciumsalz einer Saccharinsäure genannten Säure $C_6H_{12}O_6$, welche in freiem Zustande nicht existirt, sondern sofort in ihr Lacton, das Saccharin $C_6H_{10}O_5$ zerfällt. Dasselbe bildet bei 160° schmelzende, bitter schmeckende Krystalle und ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich.

Kocht man Levulose oder diejenigen Kohlenhydrate, welche in Levulose übergeführt werden können, wie Rohrzucker, Inulin etc., mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so entsteht neben Ameisensäure die sog. Levulinsäure, β. Acetylpropionsäure $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H = C_5H_8O_3$:

$$C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O.$$

Dieselbe bildet zerfliessliche, bei 33° schmelzende Blättchen, siedet bei 239° und zerfällt bei der Oxydation in Kohlensäure und Essigsäure.

Lactose, $C_6H_{12}O_6$, entsteht beim Kochen des Milchzuckers und mancher Sorten von Gummi arabicum mit verdünnter Schwefelsäure, krystallisirt in rhombischen bei 130° schmelzenden Prismen, ist rechtsdrehend, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und verhält sich in ihren Reactionen wie Traubenzucker, nur dass sie durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden kann. Durch Natriumamalgam wird sie zu Dulcit reducirt, durch Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt.

Arabinose, Gummizucker, $C_6H_{12}O_6$, entsteht beim Kochen der linksdrehenden Sorten von Gummi arabicum und bildet grosse, bei 160° schmelzende Prismen. Sie ist rechtsdrehend, reducirt alkalische Kupferoxydlösung, kann aber nicht in Gährung versetzt werden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie keine Schleimsäure.

Rohrzucker, *Saccharum,* $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker findet sich im Saft des Zuckerrohrs, der Runkelrüben, des Zuckerahorns, Mais, Sorgho's und vieler anderer Pflanzen.

Er wird aus dem Saft des Zuckerrohrs oder der Runkelrübe gewonnen, indem man den Saft mit Kalkmilch klärt, rasch eindampft und die concentrirte Lösung krystallisiren lässt. Der so dargestellte Zucker ist der Rohzucker, der durch Umkrystallisiren gereinigt wird (Raffination).

Er krystallisirt in wasserhellen schiefen Säulen, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Beim Erhitzen auf 160° schmilzt er und erstarrt beim Erkalten glasartig (Gerstenzucker). Wird er längere Zeit auf 170° erhitzt, so spaltet er sich in Traubenzucker (Dextrose) und Levulosan:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5,$$

auf 200° erhitzt, verwandelt er sich in Caramel. Noch stärker erhitzt, zersetzt sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker vollständig und liefert auch dieselben Producte (CH_4, CO_2, CO, C_2H_4O, $C_2H_4O_2$, C_3H_6O etc., und hinterlässt viel Kohle.

Mit Alkalien und alkalischen Erden giebt der Rohrzucker Verbindungen, wie der Traubenzucker. Durch verdünnte Säuren wird er in ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker übergeführt, welches Invertzucker heisst:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Durch concentrirte Schwefelsäure wird er vollständig zersetzt, verkohlt. Alkalische Kupferoxydlösung reducirt er nach längerem Kochen und scheidet daraus Kupferoxydul ab. Sein Drehungsvermögen wird, wenn er längere Zeit in Lösung gewesen ist, geringer.

Salpetersäure verwandelt den Rohrzucker in gelinder Wärme in Zuckersäure:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 3O_2 = 2C_6H_{10}O_8 + H_2O,$$

beim Kochen aber in Oxalsäure:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 9O_2 = 6C_2H_2O_4 + 5H_2O.$$

Er ist nicht direct gährungsfähig, sondern erst nach seiner Umwandlung in Invertzucker.

Milchzucker, *Saccharum lactis*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist bis jetzt fast nur in der Milch der Säugethiere aufgefunden worden. Die von Caseïn und Fett befreite Milch wird bis zum Syrup eingedampft, worauf der Milchzucker beim Erkalten der Flüssigkeit in Krusten auskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren wird er gereinigt.

Er schiesst in harten rhombischen Krystallen an, hat einen schwach süssen Geschmack, ist leicht in Wasser löslich,

unlöslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten ein Molecül Wasser, welches sie bei 130° verlieren. Er dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Verdünnte Säuren verwandeln ihn beim Kochen in Lactose und Traubenzucker; Salpetersäure oxydirt ihn in gelinder Wärme zu Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, beim Kochen zu Oxalsäure, $C_2H_2O_4$. Der Milchzucker reducirt alkalische Kupferlösung, wie Traubenzucker, aber erst beim Kochen. In der Milch erleidet er allmählich durch das sich zersetzende Caseïn die Milchsäuregährung, kann aber auch in die Alkoholgährung übergeführt werden.

So erzeugen die Kalmücken und Baschkiren aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk (Kumis).

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Melitose ist der Hauptbestandtheil der australischen Manna und krystallisirt in feinen Nadeln mit 3. Mol. Wasser $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$. Bei 100° verliert sie 2 Mol. Wasser, bei 130° unter Zersetzung das letzte Molecül. Sie dreht die Polarisationsebene nach rechts, reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Hefe zwar in Gährung versetzt, geht aber zur Hälfte in einen nicht gährungsfähigen Körper über, Eucalyn, $C_6H_{12}O_6$, welcher die Polarisationsebene nach rechts dreht und alkalische Kupferlösung reducirt.

Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist in den Trieben des Lärchenbaums enthalten und ist rechtsdrehend, wird durch Alkalien nicht verändert, reducirt nicht alkalische Kupferlösung.

Trehalose oder Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, kommt in der Trehala genannten Manna (dem Product aus einem in Syrien lebenden Insecte) und im Mutterkorn vor. Sie ist leicht löslich in Wasser, dreht die Polarisationsebene nach rechts, wird von Alkalien nicht verändert, reducirt nicht alkalische Kupferlösung und wird durch verdünnte Säuren in gährungsfähigen Zucker übergeführt.

Stärkemehl oder **Amylum,** $C_6H_{10}O_5$. Das Stärkemehl kommt sehr verbreitet im Pflanzenreich vor, vorzüglich in den Samen der Leguminosen, in den Kastanien, Eicheln, im Getreide und in den Kartoffeln. Es besteht aus unter dem Mikroskope sichtbaren Körnern von verschiedener Grösse und Gestalt, welche im Innern einen Kern haben, um den die ganze Masse in concentrischen Schichten herumgelagert ist.

Das Stärkemehl ist ein feines Pulver, ohne Geruch und Geschmack, vollkommen unlöslich in Wasser. An feuchter Luft zieht es Wasser bis zu 56 Proc. an. In heissem Wasser

(bei 72°) quellen die Stärkekörner auf, lösen sich zum Theil und bilden einen Kleister, der die Polarisationsebene nach rechts dreht. Verdünnte Säuren verwandeln das Stärkemehl zunächst in eine gummiartige, lösliche Substanz, Dextrin, dann in Traubenzucker.

Die Umwandlung in Dextrin erleidet das Stärkemehl auch durch Erhitzen auf 160°. Die in der gekeimten Gerste vorkommende Diastase verwandelt das in Wasser vertheilte Stärkemehl bei etwas erhöhter Temperatur in Dextrin und Maltose.

Concentrirte Salpetersäure löst das Stärkemehl auf, es entsteht dadurch eine Verbindung, die auf Zusatz von Wasser gefällt wird. Sie ist ein Salpetersäureäther des Stärkemehls und heisst Xyloïdin. Mit Jod vereinigt sich das Stärkemehl zu einer unbeständigen, aber charakteristischen blauen Verbindung, wodurch man im Stande ist, die geringsten Spuren von Stärkemehl nachzuweisen.

Die wichtigsten Stärkemehlsorten, die im Handel unterschieden werden, sind: Weizenstärke (*Amylum tritici*), Kartoffelstärke (*Amylum solani*) und Arrow-root (*Amylum marantae*).

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl bei 50—70° und krystallisirt mit $1 H_2O$ in harten, feinen Nadeln. Ihre Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichts stark nach rechts und reducirt alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in Traubenzucker über.

Dem Stärkemehl nahe verwandt sind das Inulin, Lichenin, Paramylum und das Glycogen.

Das Inulin, $C_6H_{10}O_5$, findet sich in den Wurzeln vieler Pflanzen, vorzüglich in *Inula Helenium*, und in den Knollen der Georginen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, ohne einen Kleister zu bilden, dreht die Polarisationsebene nach links und wird durch Jod nicht blau gefärbt. Es geht durch verdünnte Säuren in Fruchtzucker über.

Das Lichenin, $C_6H_{10}O_5$, kommt im isländischen Moos vor. Es bildet eine durchsichtige, spröde Masse, die in heissem Wasser löslich ist, durch Jod blau gefärbt und durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt wird.

Das Paramylum, $C_6H_{10}O_5$, kommt in Infusorien vor, ist unlöslich in Wasser und quillt in heissem Wasser ohne damit

einen Kleister zu bilden auf. Es kann in Zucker übergeführt werden.

Glycogen, $C_6H_{10}O_5$, findet sich in der Leber während und kurz nach der Verdauung, verwandelt sich jedoch nach dem Tode des Thieres durch in der Leber enthaltene Fermente äusserst schnell in Zucker.

Das Glycogen ist ein weisses, in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit sich lösendes Pulver, welches durch verdünnte Säuren und Fermente leicht in Traubenzucker sich verwandelt. Durch Jod wird es weinroth gefärbt.

Dextrin, $C_6H_{10}O_5$. Wie oben erwähnt, geht das Stärkemehl durch Erhitzen auf 160°, oder bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren, oder durch Diastase in Dextrin über, einen in Wasser löslichen gummiähnlichen Stoff, welcher die Polarisationsebene sehr stark nach rechts dreht und dieser Eigenschaft seinen Namen dankt. Das Dextrin wird im Grossen dargestellt, indem man Stärkemehl mit Wasser, dem man 2 Proc. Salpetersäure zugesetzt hat, befeuchtet, an der Luft trocknen lässt und nach dem Trocknen auf 110° erhitzt.

Das Dextrin bildet eine farblose, amorphe Masse, reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Jod nicht blau gefärbt und liefert bei der Oxydation Oxalsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Diastase wird es in Traubenzucker übergeführt.

Gummi. Man bezeichnet mit Gummi eine Anzahl von amorphen harzähnlichen Stoffen, welche mit Wasser eine dickflüssige klebrige Masse bilden, indem sie sich entweder darin auflösen oder nur damit aufquellen. Durch Alkohol werden sie aus ihrer wässrigen Lösung gefällt. Sie drehen die Polarisationsebene je nach ihrer Abstammung nach rechts oder nach links. Das linksdrehende Senegalgummi besteht aus Arabin oder Arabinsäure (Gummisäure) $C_{12}H_{22}O_{11}$. Durch Erhitzen auf 100° wird das Arabin in in Wasser unlösliches Metarabin (in den Runkelrüben und im Kirschgummi enthalten) übergeführt.

Cellulose oder Pflanzenfaser $C_6H_{10}O_5$. Die Wand der Pflanzenzellen, also das Skelett der Pflanzen, ist Cellulose. Zu ihrer Reindarstellung bedient man sich der Baumwolle oder des Papiers. Sie ist eine weisse durchscheinende, in

Wasser unlösliche Masse, die in einer ammoniakalischen Lösung des basischen Kupfercarbonats sich löst und durch Säure daraus gefällt, durch einen grossen Ueberschuss an Säure aber wieder gelöst wird. Sie wird durch Jod nicht blau gefärbt. Bringt man sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so quillt sie anfangs auf, löst sich allmählich und wird durch Wasser in weissen Flocken wieder ausgeschieden. Dieser Körper wird durch Jod blau gefärbt, ist also veränderte Cellulose und heisst Amyloïd.

Lässt man ungeleimtes Papier, welches fast reine Cellulose ist, einige Secunden in Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, liegen und wäscht es dann mit Wasser gut ab, so wird es pergamentartig, Pergamentpapier.

Es beruht diese Umwandlung auf oberflächlicher Bildung von Amyloïd.

Durch Oxydation mit Salpetersäure geht die Cellulose in Oxalsäure über. Lässt man aber die Cellulose (Baumwolle) in einem Gemisch concentrirter Salpetersäure (1 Theil) und Schwefelsäure (3 Theile) einige Minuten lang liegen, so verwandelt sie sich, ohne sich zu lösen, in sog. Nitrocellulose, Pyroxylin, **Schiessbaumwolle,** welche mit einem glühenden Körper zusammengebracht, verpufft und höchst explosiv ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn die obigen Verhältnisse zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure geändert werden, so erfolgt nicht so starke Nitrirung, und es entsteht eine Substanz, welche in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich ist, die Collodiumwolle, deren Lösung in Alkohol-Aether, das **Collodium,** in der Photographie vielfache Anwendung findet.

Diese sogenannten Nitrokörper sind aber nichts anderes als Salpetersäure-Aether, wie z. B. Nitroglycerin, wir haben schon bei den Methylderivaten den Unterschied zwischen Salpetersäure-Aethern und Nitrokörpern kennen gelernt und werden später bei den sog. aromatischen Körpern noch einmal Gelegenheit finden, auf diesen Unterschied zurückzukommen.

Durch reducirende Mittel geht die Schiessbaumwolle und die Collodiumwolle wieder in gewöhnliche Baumwolle über.

In den Säcken einiger niederer Thiere hat man einen der Cellulose ähnlichen, vielleicht damit identischen Stoff gefunden, das Tunicin.

In den Leguminosen kommt ein dem Amylum ähnlicher Körper vor, welcher beim Kochen mit verdünnten Säuren in Lactose übergeht, er hat den Namen Galactin erhalten. Ein ebenfalls Lactose liefernder Körper kommt im rechtsdrehenden arabischen Gummi, ferner in der Agar-Agar genannten Pflanzengallerte vor.

Pflanzenschleim findet sich in vielen Pflanzen, in hervorragender Quantität in der Althäawurzel, im Carrageenmoos, in den Leinsamen, den Quittenkernen etc. In kaltem Wasser quillt er zu einer schleimigen Gallerte auf, wird aber von heissem Wasser gelöst. Durch Alkohol wird er gefällt. Je nach der Herkunft unterscheidet man verschiedene Arten von Schleim, welche auch in der Zusammensetzung etwas differiren. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird jeder Schleim in Gummi und Zucker übergeführt.

Die Zuckerarten der Reihe $C_6H_{12}O_6$ werden durch verdünnte Säuren kaum verändert, dagegen sind die meisten von ihnen gegen Basen sehr empfindlich, während die Zuckerarten der Reihe $C_{12}H_{22}O_{11}$ durch Säuren sehr leicht in je zwei Mol. Zucker der Reihe $C_6H_{12}O_6$, ebenso die Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$ beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker $C_6H_{12}O_6$ übergeführt werden. Hierbei liefern von den Kohlenhydraten der Reihe $C_{12}H_{22}O_{11}$:

Rohrzucker (Saccharose)	je 1 Mol. Dextrose u. 1 Mol. Levulose,
Milchzucker	je 1 Mol. Dextrose u. 1 Mol. Lactose,
Maltose	je 2 Mol. Dextrose
Trehalose	je 2 Mol. Dextrose

Ferner liefern von den Kohlenhydraten der Reihe $C_6H_{10}O_5$:

Amylum, Lichenin u. Cellulose	— Dextrose
Inulin u. Levulin	— Levulose
Galactin, Agar-Agar	— Lactose
Gummi arabicum, Kirschgummi etc.	— Arabinose.

Mit den Kohlenhydraten nahe verwandt sind einige Körper, welche gährungsunfähig sind, die wir aber hier gleich folgen lassen.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, aus dem Vogelbeersaft erhalten. Das Sorbin krystallisirt in farblosen Rhombenoctaëdern, schmeckt süss wie Rohrzucker, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es reducirt alkalische Kupferlösung, dreht die Polarisationsebene nach links, aber es wird weder durch Hefe in Gährung versetzt, noch durch verdünnte Säuren in Zucker verwandelt. Beim Erhitzen verliert es Wasser und zersetzt sich.

Inosit, $C_6H_{12}O_6$, enthalten im Muskelfleisch, im Lungengewebe, im Gehirn und in den unreifen Leguminosen. Er krystallisirt blumenkohlartig mit 2 Mol. Wasser, die er bei 100° verliert, ist selbst der alkoholischen Gährung nicht fähig, wird auch durch Säuren nicht in gährungsfähigen Zucker übergeführt, dagegen erleidet er durch faulende thierische Stoffe die Milchsäuregährung. Er ist optisch inactiv.

Zu den Kohlenhydraten in naher Beziehung steht eine grosse Klasse von Körpern, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet, ätherartige Verbindungen irgend eines Zuckers, gewöhnlich des Traubenzuckers, mit irgend einem oder mehreren anderen Stoffen sind. Sie heissen Glycoside und können sowohl durch Fermente, als auch durch Kochen mit verdünnten Alkalien oder Säuren zersetzt werden in Zucker und in den anderen Bestandtheil.

Der mit dem Zucker verbundene Stoff gehört fast immer einer Reihe von Stoffen an, die wir bis jetzt der Betrachtung noch nicht unterzogen haben, weil sie durch die eigenthümliche gegenseitige Verkettung der Kohlenstoffatome eine in sich abgeschlossene grosse Gruppe bilden. Wir wollen daher die Besprechung der Glycoside derjenigen der sog. aromatischen Verbindungen folgen lassen.

Harnsäure und ihre Derivate.

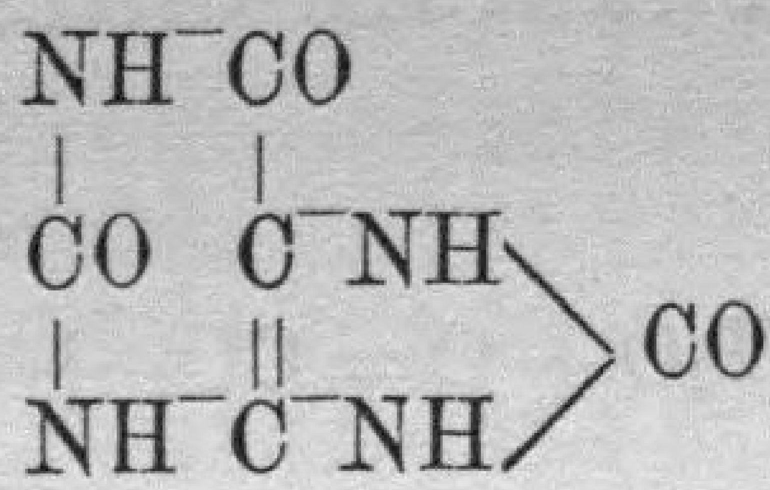
Wir haben die Harnsäure unter den Propylverbindungen, zu denen sie gehört, sowohl wegen ihrer verwickelten Constitution nicht abgehandelt, als auch, weil wir sie dann von einem grossen Theil ihrer Derivate, welche in die Aethylreihe gehören, hätten trennen müssen.

Die Harnsäure kommt frei und in Form von Salzen im Harne aller Wirbelthiere vor, in geringer Menge im Harn der Säugethiere (in sehr geringer Menge bei den Pflanzenfressern, bei welchen sie durch die Hippursäure ersetzt wird), reichlich in den Secreten der Vögel, Amphibien und vieler Insecten. Zuweilen setzt sie sich in der Harnblase ab und bewirkt so die Entstehung von Blasensteinen. Sie wird aus den Schlangenexcrementen, die fast ganz aus harnsaurem Ammonium bestehen, dargestellt. Synthetisch ist sie durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff auf 200° dargestellt worden.

Die **Harnsäure,** $C_5H_4N_4O_3$, ist ein weisses, leichtes krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sie bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, von denen das saure Kalium- und das saure Ammoniumsalz zu erwähnen sind; ersteres weil es wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reinigung der Harnsäure benutzt wird; letzteres, weil es das Material zur Darstellung derselben liefert. Endlich sei noch das Lithiumsalz, als das am leichtesten in Wasser lösliche, hier hervorgehoben.

Die Harnsäure wird durch Hitze zersetzt. Es entweichen Kohlensäure und Cyansäure als Ammoniumsalze, und es bleibt stickstoffhaltige Kohle zurück.

Man hat aus der Harnsäure eine sehr grosse Zahl von Derivaten dargestellt und dadurch die Constitution der verwickelt zusammengesetzten Säure ermittelt:

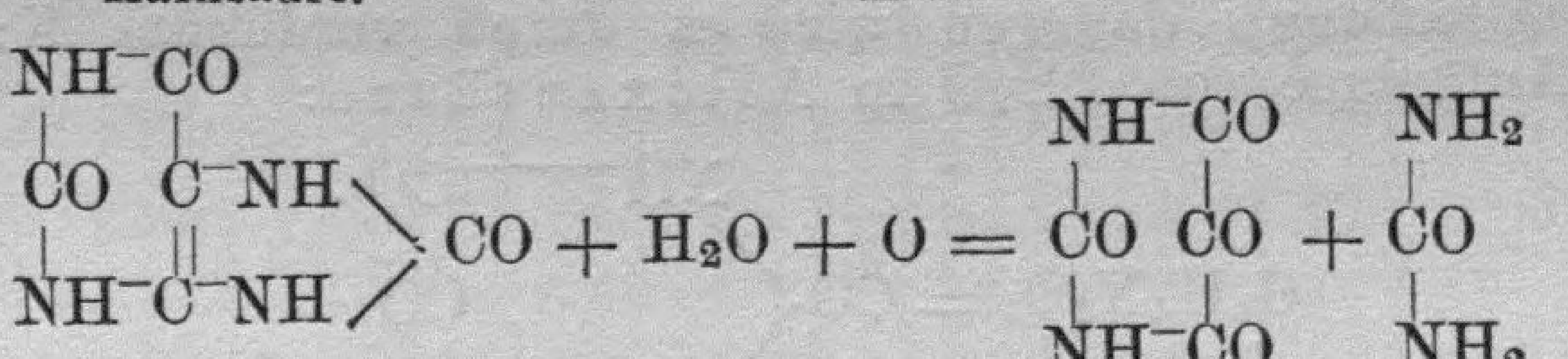


Es verlaufen alle Reactionen der Harnsäure in der Weise, dass die Elemente des Wassers in das Harnsäuremolecül eintreten und eine Sprengung desselben in Harnstoff (welcher während der Reaction auch gleich weiter zersetzt werden kann) und in ein Harnstoffderivat bewirken.

So kann die Harnsäure leicht oxydirt werden, und es entstehen je nach der Dauer und der Energie der Oxydation, ferner je nachdem die Oxydation in saurer oder in alkalischer Lösung bewirkt wird, verschiedene Producte.

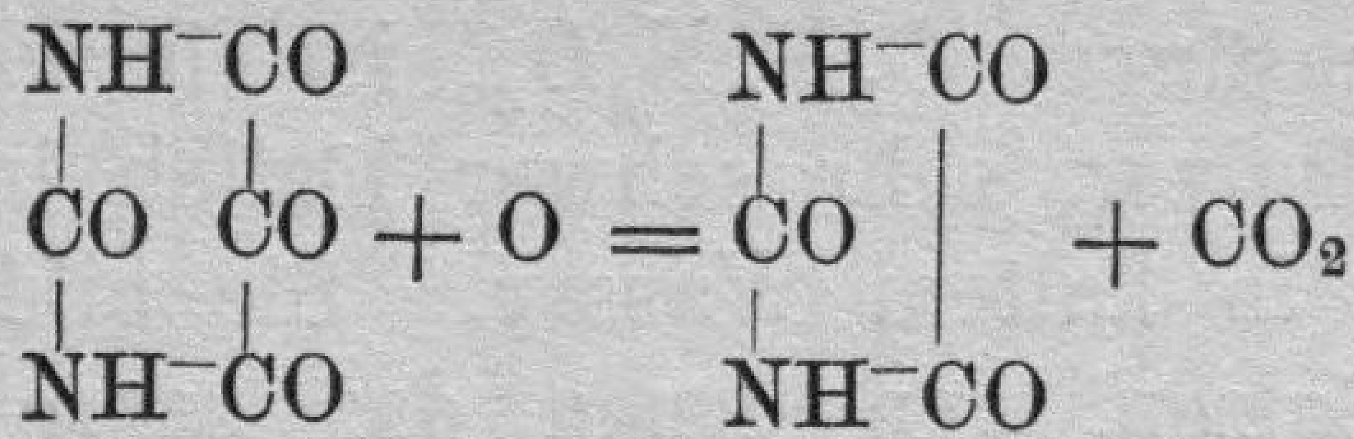
1) Salpetersäure zersetzt die Harnsäure bei gemässigter Einwirkung in Harnstoff und Alloxan oder Mesoxylharnstoff:

$$\underset{\text{Harnsäure.}}{C_5H_4N_4O_3} + H_2O + O = \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O}$$



Alloxan Harnstoff

bei stärkerer Einwirkung. z. B. beim Eindampfen der Harnsäure mit Salpetersäure wird das zuerst gebildete Alloxan oxydirt zu Parabansäure oder Oxalylharnstoff:

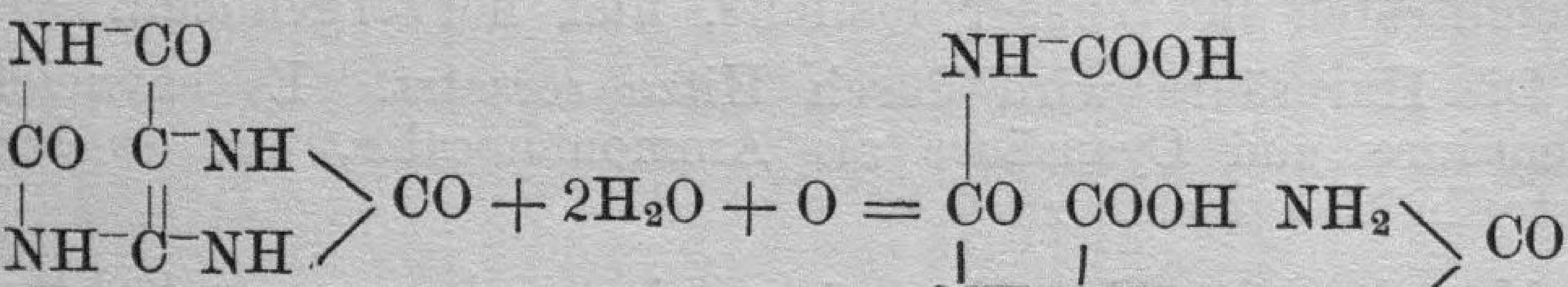


Alloxan Parabansäure.

2) Eine **alkalische** Harnsäurelösung oxydirt sich an der Luft allmählich zu **Uroxansäure** $C_5H_8N_4O_6$:

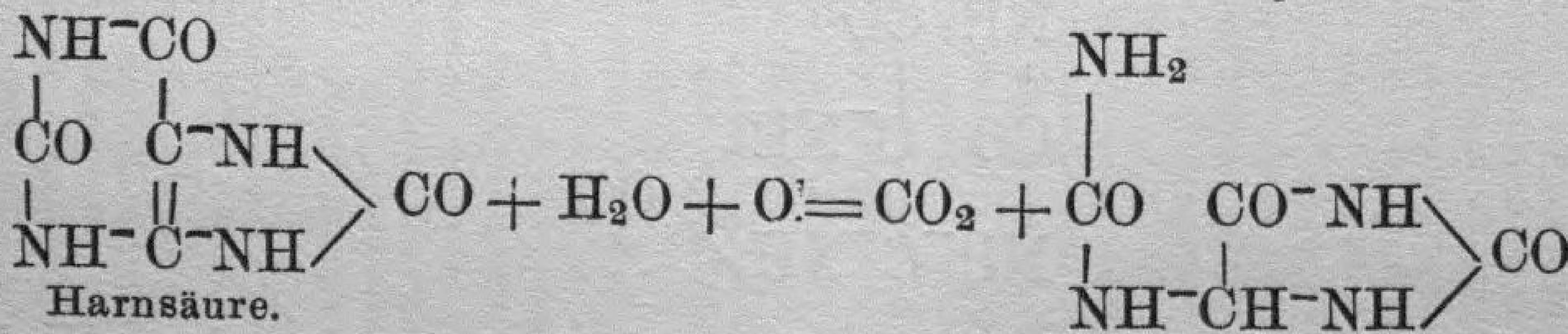
$$C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6$$

Uroxansäure



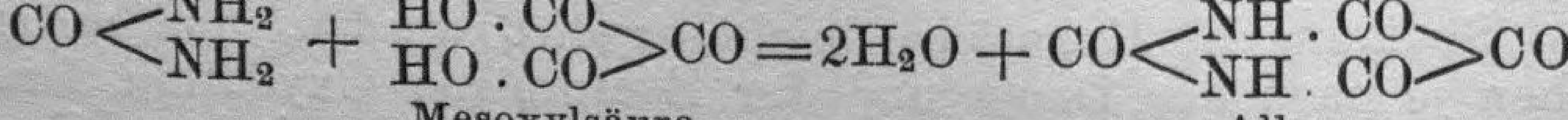
Harnsäure. Uroxansäure.

3) Dagegen wird die Harnsäure in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu **Allantoïn** $C_4H_6N_4O_3$ oxydirt:



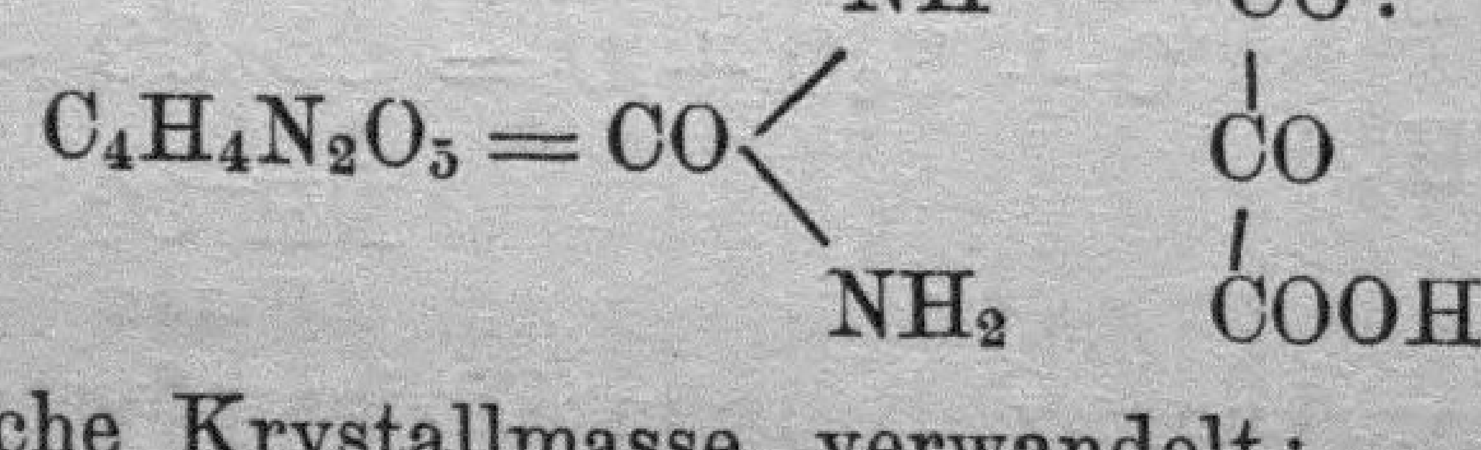
Harnsäure. Allantoïn.

Das **Alloxan** oder **Mesoxylharnstoff** $C_4H_2N_2O_4$ ist ein Substitutionsproduct des Harnstoffs, in welchem 2 H der beiden NH_2 durch den Molecülrest der Mesoxalsäure COOH . CO . COOH (s. S. 122) ersetzt sind:



Mesoxylsäure. Alloxan.

Es scheidet sich beim Eintragen der Harnsäure in Salpetersäure aus, bildet farblose leicht lösliche Prismen, färbt die Haut roth und ertheilt derselben widrigen Geruch. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es zu Harnstoff und Mesoxalsäure zersetzt, indem es die Elemente von $2H_2O$ aufnimmt, (s. vorstehende Gleichung), dagegen wird es durch verdünnte Kalilauge unter Aufnahme von $1H_2O$ in **Alloxansäure**:



eine leichtlösliche Krystallmasse, verwandelt:

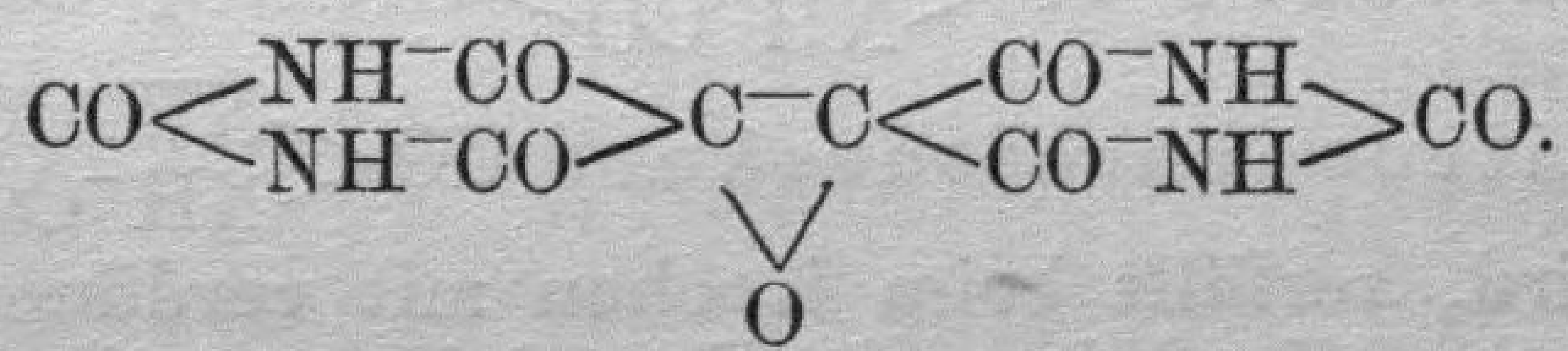
$$C_4H_2N_2O_4 + H_2O = C_4H_4N_2O_5.$$

Behandelt man das Alloxan mit Zink und Salzsäure, so wird es zu Dialursäure $C_4H_4N_2O_4 = CO{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH-CO}{NH-CO}{>}CH(OH)$ reducirt. Die Dialursäure leitet sich von der Tartronsäure $CO_2H . CH(OH) . CO_2H$ in derselben Weise her, wie das Alloxan von der Mesoxalsäure, ist demnach Tartronylharnstoff.

Zwischen dem Alloxan und seinem Reductionsproduct, der Dialursäure, giebt es ein Zwischenproduct, in welches sich sowohl das Alloxan bei nicht vollständiger Reduction, wie auch die Dialursäure bei vorsichtiger Oxydation verwandeln, und welches schon entsteht, wenn man Alloxan mit Dialursäure (beide in Lösung) vermischt; es ist das das Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Dialursäure}}{C_4H_4N_2O_4} = H_2O + \underset{\text{Alloxantin.}}{C_8H_4N_4O_7}$$

Das Alloxantin hat die Constitution:



Es bildet sehr schwer lösliche Krystalle, so dass es sich bei seiner Entstehung sofort abscheidet.

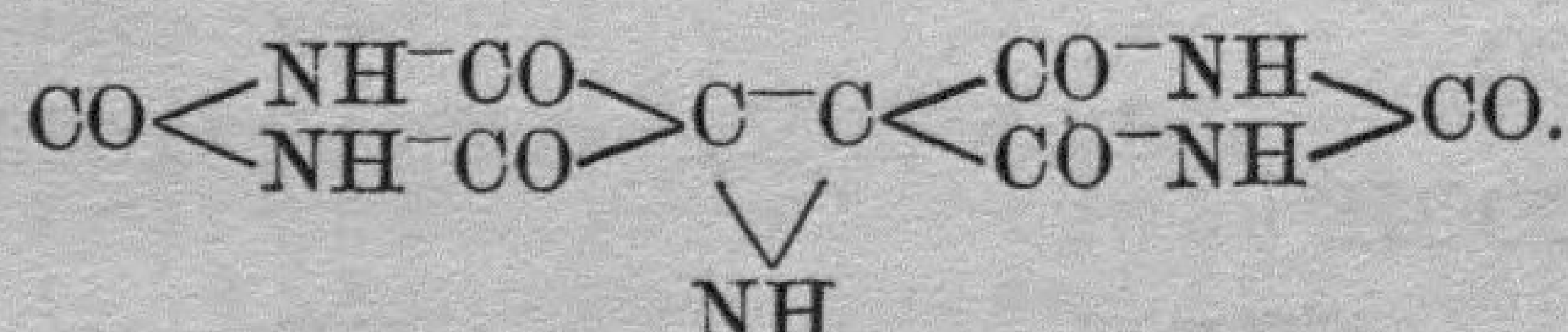
Kocht man Alloxantin mit Chlorammoniumlösung, so spaltet es sich in Alloxan und Dialuramid $C_4H_5N_3O_3$:

$$C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Dialuramid.}}{C_4H_5N_3O_3} + HCl$$

Das Dialuramid oder Uramil $CO{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH-CO}{NH-CO}{>}CH . NH_2$ ist unlöslich in Wasser und liefert bei der Oxydation das Murexid, $C_8H_8N_6O_6$, d. i. das Ammoniumsalz der Purpursäure $C_8H_5N_5O_6$:

$$\underset{\text{Dialuramid}}{2C_4H_5N_3O_3} + O = \underset{\text{Murexid.}}{C_8H_8N_6O_6} + H_2O.$$

Die Purpursäure selbst, welche in freiem Zustande gar nicht bekannt ist, weil sie bei versuchter Darstellung sofort sich zersetzt, hat die Constitution:



Ihr Ammoniumsalz, das Murexid, entsteht auch beim Erhitzen von Alloxantin mit Ammoniakgas, noch leichter auf Zusatz von kohlensaurem Ammonium zu einem Gemisch von Alloxan und Alloxantin und bildet goldglänzende Blättchen, die in Wasser wenig, aber mit intensiver Purpurfarbe, in kalter Kalilauge mit indigoblauer Farbe löslich sind. Durch Säuren wird es in Alloxan und Dialuramid zersetzt.

Erhitzt man Dialursäure mit Glycerin, so findet eine weitere Reduction statt, und es entsteht *Hydurilsäure* $C_8H_6N_4O_6$:

$$\underset{\text{Diarlursäure}}{2\,C_4H_4N_2O_4} = \underset{\text{Hydurilsäure.}}{C_8H_6N_4O_6} + H_2O + O.$$

Die *Hydurilsäure* $CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\!>\!CH-CH\!<\!\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}\!>\!CO$ krystallisirt mit $2\,H_2O$ in schwer löslichen Prismen und liefert bei weiterer Reduction die *Barbitursäure* oder *Malonylharnstoff* $C_4H_4N_2O_3 = CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\!>\!CH_2$. Letztere Verbindung, welche in grossen Prismen krystallisirt, durch Brom in *Dibrombarbitursäure* $CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\!>\!CBr_2$, durch Salpetersäure in *Nitrobarbitursäure* $CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\!>\!CH.NO_2$, durch salpetrige Säure in *Isonitrosobarbitursäure* $CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\!>\!C{=}N(OH)$ übergeführt wird, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Malonsäure $COOH\,.\,CH_2\,.\,COOH$ und Harnstoff.

So haben wir denn, abgesehen von den Zwischenproducten, die durch Reduction aus einander dargestellten drei Verbindungen kennen gelernt:

Mesoxylharnstoff oder *Alloxan* $CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\!>\!CO$

Tartronylharnstoff oder *Dialursäure* $CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\!>\!CH(OH)$

Malonylharnstoff oder *Barbitursäure* $CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\!>\!CH_2$.

Wie oben erwähnt, entsteht aus der Harnsäure bei stärkerer Oxydation mittelst Salpetersäure die in Wasser leicht lösliche *Parabansäure* oder *Oxalylharnstoff* $C_3H_2N_2O_3 = CO\!<\!\begin{matrix}HN-CO\\ \quad\;\;|\\HN-CO\end{matrix}$, welche durch Alkalien zunächst in Oxalursäure $C_3H_4N_2O_4 = CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\ \quad\;\;\;\;|\\NH_2\;\;COOH\end{matrix}$, alsdann in Harnstoff und Oxalsäure zerfällt:

$$CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\ \quad\;\;|\\NH-CO\end{matrix} + H_2O = CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\ \quad\;\;\;\;|\\NH_2\;\;COOH\end{matrix}$$

$$CO\!<\!\begin{matrix}NH-CO\\ \quad\;\;\;\;|\\NH_2\;\;COOH\end{matrix} + H_2O = CO\!<\!\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}.$$

Durch Reductionsmittel erhält man aus der Parabansäure zunächst ein dem Alloxantin entsprechendes Zwischenproduct, das

Oxalantin $C_6H_4N_4O_5 = CO\left<\begin{array}{l}NH-CO \quad CO-NH\\ \quad\;\; | \qquad\quad\; |\\ NH-C \;\text{—}\; C-NH\\ \qquad \diagdown \;\; \diagup \\ \qquad\;\; O\end{array}\right>CO$, bei weiterer Reduction die **Allantursäure** oder **Glyoxylharnstoff** $C_3H_4N_2O_3 = CO\left<\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\;\; |\\ NH-CH(OH)\end{array}\right.$, welche ihrerseits auf indirectem Wege reducirt werden kann zu **Hydantoïn** oder **Glycolylharnstoff** $C_3H_4N_2O_2 = CO\left<\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\;\; |\\ NH-CH_2\end{array}\right.$, so dass wir auch hier wieder wie oben die drei durch Reduction aus einander entstehenden Glieder haben:

Oxalylharnstoff oder **Parabansäure** $CO\left<\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\;\; |\\ NH-CO\end{array}\right.$

Glyoxylharnstoff oder **Allantursäure** $CO\left<\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\;\; |\\ NH-CH(OH)\end{array}\right.$

Glycolylharnstoff oder **Hydantoïn** $CO\left<\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\;\; |\\ NH-CH_2\end{array}\right.$.

Das Hydantoïn bildet bei 206° schmelzende Nadeln und geht beim Kochen mit Barytwasser über in **Hydantoïnsäure** $CO\left<\begin{array}{l}NH_2\\ NH.CH_2.CO_2H\end{array}\right.$, welche auch durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff dargestellt werden kann, in grossen Prismen krystallisirt und bei stärkerer Einwirkung von Alkalien in Glycolsäure und Harnstoff zerfällt.

Die oben erwähnte, bei der Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff entstehende **Uroxansäure**, $C_5H_8N_4O_6$, bildet in Wasser wenig lösliche Prismen und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Harnstoff und Allantursäure oder Glyoxylharnstoff.

Ferner kommt das bei der Oxydation der Harnsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehende **Allantoïn** $C_4H_6N_4O_3$ in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im Harn der Kälber vor, krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und beim Kochen mit Alkalien in Harnstoff und Allantursäure zerlegt werden.

Nachträglich wollen wir noch einige im thierischen Lebensprocess erzeugte Stoffe und deren Zersetzungsproducte erwähnen.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, ist ein normaler Bestandtheil vieler thierischer Gewebe und bildet ein amorphes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Es verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen.

Sarkin oder Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O$, kommt im Saft der Muskeln, in der Milz, Leber, den Nieren, im Gehirn etc. vor, ist ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliches Pulver, das basische Eigenschaften besitzt und beim Erhitzen auf 150^0 sich zersetzt. In ammoniakalischer Lösung giebt es mit Silbernitrat einen Niederschlag $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$.

Neben dem Sarkin kommt im Muskelfleisch das

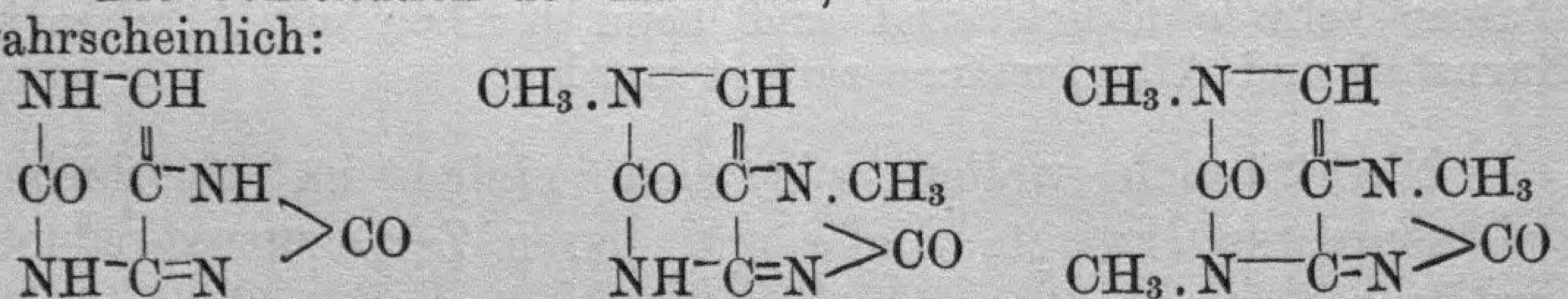
Carnin, $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$ vor, ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches durch Salpetersäure in Hypoxanthin übergeht.

Vergleichen wir die Harnsäure mit den oben erwähnten zwei Stoffen, so finden wir, dass sie sich um je ein O von einander unterscheiden. Sie sind sich in chemischer Beziehung ähnlich und haben wahrscheinlich auch eine analoge Constitution:

Sarkin —	$C_5H_4N_4O$
Xanthin —	$C_5H_4N_4O_2$
Harnsäure —	$C_5H_4N_4O_3$.

Homolog dem Xanthin sind das Theobromin, Dimethylxanthin $C_7H_8N_4O_2$, und das Coffeïn, Trimethylxanthin, Methyltheobromin $C_8H_{10}N_4O_2$. Das Theobromin ist in den Cacaobohnen enthalten, ist in Wasser schwer löslich und bildet mit Säuren krystallisirende Salze. Das Coffeïn, *Coffeïnum*, Theïn, Kaffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$, ist im Kaffee und Thee enthalten, krystallisirt in feinen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, verliert bei 120^0 sein Krystallwasser, schmilzt bei 234^0 und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften. Innerlich genommen, bewirkt es Zittern und Herzklopfen.

Die Constitution des Xanthins, Theobromins und Coffeïns ist wahrscheinlich:



Xanthin Theobromin Coffeïn.

Dem Xanthin sehr nahe steht das G u a n i n, in welchem das eine der beiden CO durch C(NH) ausgetauscht ist, welches also statt zweier Harnstoffreste $CO<^{NH-}_{NH-}$ nur einen Harnstoffrest und dann einen Guanidinrest $C(NH)<^{NH-}_{NH-}$ enthält.

Das G u a n i n, $C_5H_5N_5O$, ist Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente, kommt ferner in geringer Menge im Guano vor und ist ein weisses Pulver, das sowohl mit Basen als mit Säuren sich verbindet. Durch Oxydation zersetzt es sich in Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure:

$$C_5H_5N_5O + 3O + H_2O = \underset{\text{Guanidin}}{CH_5N_3} + \underset{\text{Parabansäure}}{C_3H_2N_2O_3} + CO_2.$$

K r e a t i n, $C(NH)<^{NH_2}_{N(CH_3).CH_2.CO_2H}$ oder $C_4H_9N_3O_2$, kommt im Muskelsaft der Pflanzenfresser vor, krystallisirt in wasserhellen rhombischen Säulen mit einem Mol. H_2O, das bei 100° entweicht, besitzt einen bitter salzigen Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und hat schwach basische Eigenschaften.

Erhitzt man Kreatin mit verdünnten Säuren, so spaltet es die Elemente des Wassers ab, und es entsteht

K r e a t i n i n $C(NH)<^{NH\text{———}|}_{N(CH_3).CH_2.CO}$ oder $C_4H_7N_3O$.

Das Kreatinin kommt im Harn und in den Muskeln der Menschen, Pferde, Hunde etc. vor, krystallisirt in rhombischen Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich, reagirt alkalisch und besitzt stark basische Eigenschaften. Charakteristisch ist eine schwer lösliche Verbindung, welche es mit Chlorzink bildet: $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$.

Kocht man K r e a t i n mit verdünnten Alkalien, so zerfällt es in M e t h y l g l y c o c o l l und Harnstoff, welcher seinerseits in Kohlensäure und Ammoniak sich zerlegt:

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = C_3H_7NO_2 + CH_4N_2O.$$

M e t h y l g l y c o c o l l oder S a r k o s i n

$$\begin{array}{l} CH_2-NH(CH_3) \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{oder } C_3H_7NO_2$$

entsteht auch aus Monochloressigsäure und Methylamin

$$\begin{array}{l} CH_2-Cl \\ | \\ COOH \end{array} + CH_3NH_2 = \begin{array}{l} CH_2-NH(CH_3) \\ | \\ COOH \end{array} + HCl.$$

Es bildet rhombische, in Wasser lösliche und ohne Zersetzung flüchtige Krystalle und hat schwach basische Eigenschaften.

In gleicher Weise ein Zersetzungsproduct des Kreatins ist das Methyluramin oder Methylguanidin, $C_2H_7N_3$ oder $C(NH){<}^{NH_2}_{NH\,.\,CH_3}$, eine zerfliessliche, stark basische Substanz.

Zwischen dem Methyluramin und dem Kreatin steht das aus Glycocoll und Cyanamid zu erhaltende

Glycocyamin, $C_3H_7N_3O_2$ oder $C(NH){<}^{NH_2}_{NH\,.\,CH_2\,.\,CO_2H}$, demnach Guanidin, in welchem ein H durch den Glycolsäurerest ausgetauscht ist. Es ist ein krystallisirender, in Wasser schwer löslicher, stark basischer Körper. Das salzsaure Salz des Glycocyamins geht beim Erhitzen auf 160^0 über in das Salz des Glycocyamidins $C_3H_5N_3O = C(NH)\left\langle\begin{array}{l} NH-CH_2 \\ \quad\;\; | \\ NH-CO \end{array}\right.$, welches dem Hydantoïn (S. 171) entspricht.

Die letzten fünf Verbindungen (Kreatin, Kreatinin etc.) sind demnach Derivate des Guanidins $C(NH){<}^{NH_2}_{NH_2}$.

Rückblick.

Die grosse Anzahl von Körpern, welche wir jetzt schon kennen gelernt haben, lassen sich, wie wir gesehen haben, auf wenige zurückführen, die durch alle Kohlenstoffreihen hindurch mit ihren Haupteigenschaften stets wiederkehren. Wir haben die Alkohole, die Aldehyde, die Säuren, die Chloride etc. sich wiederholen sehen, überall die gleichen Reactionen zeigend. Wir wollen nun die Hauptklassen hier noch einmal kurz betrachten, nicht nach dem Kohlenstoff, sondern nach dem Grade der Substitution geordnet.

Zuerst sind es die Verbindungen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die Kohlenwasserstoffe, die unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, von ihnen wieder zuvörderst die gesättigten Kohlenwasserstoffe.

So kennen wir:

$CH_4 = CH_4$ Methylwasserstoff, Grubengas, Methan

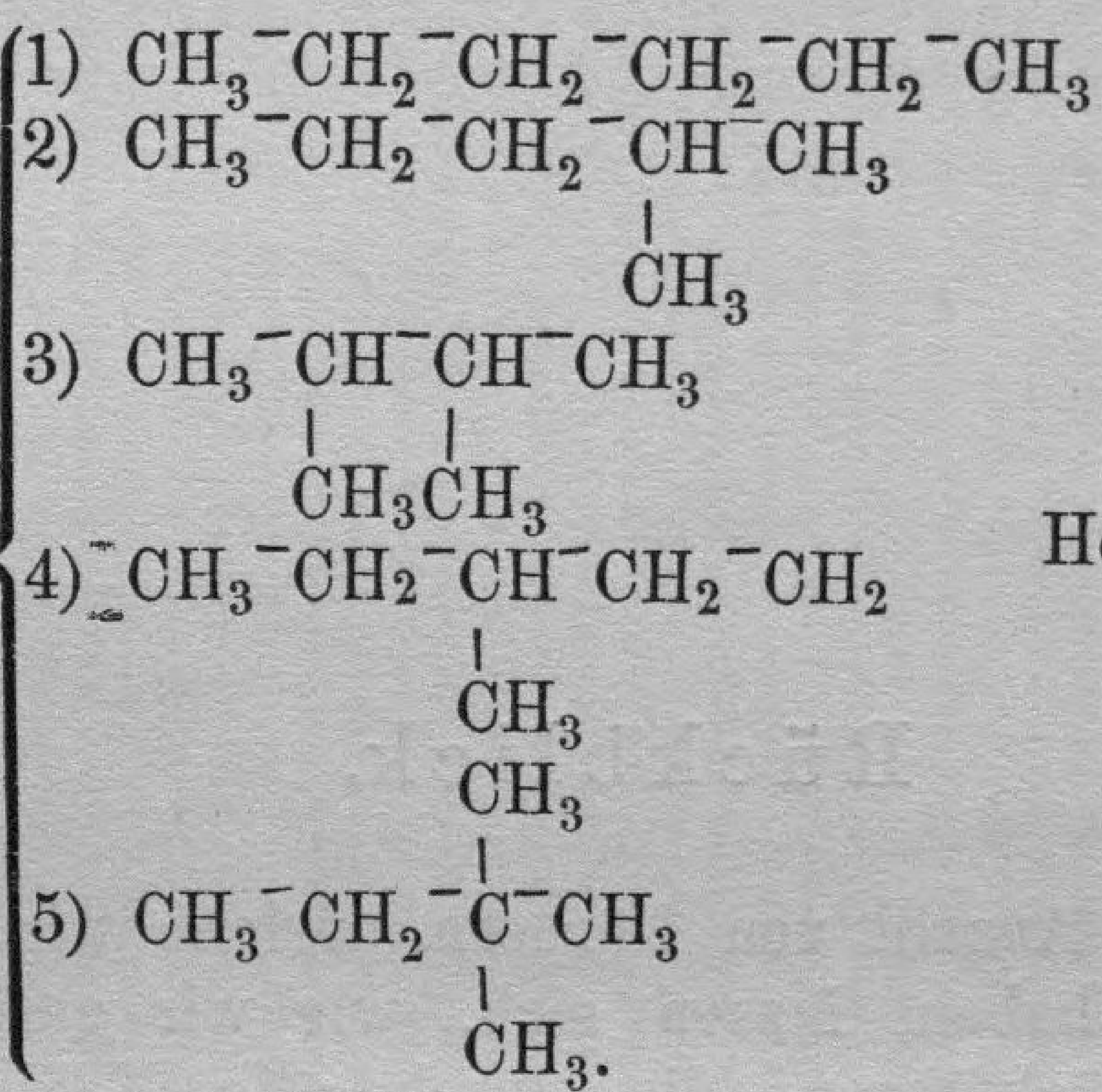
$C_2H_6 = CH_3{-}CH_3$ Aethylwasserstoff, Aethan

$C_3H_8 = CH_3{-}CH_2{-}CH_3$ Propan

$C_4H_{10} = \begin{cases} 1)\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \\ 2)\ CH_3{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}CH_3 \end{cases}$ Butan (2 Isomere)

$C_5H_{12} = \begin{cases} 1)\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \\ 2)\ CH_3{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}{-}CH_3 \\ 3)\ CH_3{-}\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}}{-}CH_3 \end{cases}$ Quintan (3 Isomere)

C_6H_{14} =



Hexan (5 Isomere)

Die Anzahl der Isomeren steigt (nach dem Gesetze der Permutation) in den höheren Reihen so ausserordentlich schnell, dass wir mit Hexan abschliessen wollen. Vom Heptan C_7H_{16} sind 9 Isomere, vom Octan C_8H_{18} 35, vom Nonan C_9H_{20} 155 Isomere etc. denkbar. Man ist weit entfernt, alle diese Isomeren schon aufgefunden zu haben, doch mehrt sich ihre Anzahl von Tag zu Tage.

Diese Kohlenwasserstoffe bilden sich durch Zersetzung der Steinkohlen; das erste Glied, das Grubengas, ist im Leuchtgas enthalten, die höheren im Steinöl, im Petroleum. Sie können auch künstlich dargestellt werden:

1) durch trockene Destillation des Salzes einer einbasischen Säure der nächst höheren Kohlenstoffreihe mit einem Alkali, z. B.:

$$\underset{\text{Essigsaures Natrium}}{CH_3{-}COONa} + NaHO = CH_4 + Na_2CO_3;$$

$$\underset{\text{Propionsaures Natrium}}{C_2H_5{-}COONa} + NaHO = C_2H_6 + Na_2CO_3.$$

2) Durch Electrolyse der einbasischen Säuren:

$$2CH_3{-}COOH = CH_3{-}CH_3 + 2CO_2 + H_2.$$

3) Durch Behandlung der Zinkverbindung mit Wasser:

$$(CH_3)_2Zn + 2H_2O = 2CH_4 + ZnH_2O_2.$$

4) Durch Behandlung der Brom- oder Jodverbindung mit Natrium entsteht ein Kohlenwasserstoff höherer Ordnung:

$$\begin{array}{c}CH_3J\\ \\ CH_3J\end{array} + Na_2 = \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH_3\end{array} + 2NaJ.$$

Die niederen Glieder dieser Reihe, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, das Quintan ist schon eine niedrig siedende Flüssigkeit, und der Siedepunkt der höheren Glieder, welche z. B. im Petroleum enthalten sind, steigt bis über 360°. Natürlich ist der Siedepunkt der verschiedenen Isomeren einer Kohlenstoffreihe verschieden.

Diese gesättigten Kohlenwasserstoffe charakterisiren sich durch die Schwierigkeit, mit welcher sie angegriffen werden, d. h. Substitutionsproducte liefern. Nur bei wenigen im Sonnenlichte, bei den meisten dagegen erst in höherer Temperatur gelingt es, den Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen:

$$C_8H_{18} + Cl_2 = C_8H_{17}Cl + HCl.$$

Man bezeichnet diese Kohlenwasserstoffe daher mit dem Namen P a r a f f i n e. Ihre gemeinschaftliche Formel ist C_nH_{2n+2}. Ferner nennt man solche Kohlenwasserstoffe (und alle organischen Verbindungen) h o m o l o g, welche bei g l e i c h e r C o n s t i t u t i o n durch Substitution je eines CH_3 für ein H aus einander entstanden gedacht werden können. So sind alle Kohlenwasserstoffe dem Grubengas homolog, dagegen ist Quintan 4) dem Butan 1) nicht homolog. Diejenigen endlich, in welchen je ein Kohlenstoff mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffen verbunden ist, in denen also jeder Kohlenstoff wenigstens noch zwei Wasserstoffatome enthält, sind n o r m a l constituirt. In unserem kleinen Schema sind die normalen Kohlenwasserstoffe stets als erste hingestellt worden.

Die allgemeine Regel für Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} ist die, dass je ein Kohlenstoff stets nur mit einer Affinität an einem andern Kohlenstoff haftet.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Sobald die Kohlenstoffatome mit mehr als je einer Affinität an einander haften, entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der einfachste Fall ist der, dass zwei Kohlenstoffe mit je zwei Affinitäten an einander gebunden sind, während die anderen in regelmässiger Lagerung wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe zusammenhängen. Man erhält so die Verbindungen von der allgemeinen Formel C_nH_{2n}.

$C_2H_4 = CH_2{=}CH_2$ — Aethylen

$C_3H_6 = $ 1) $CH_3{-}CH{=}CH_2$ — Propylen

2) $CH_2{-}CH_2$
$\diagdown \quad \diagup$
CH_2 — Trimethylen

$C_4H_8 = $ 1) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

2) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ — Butylen

3) $CH_3{-}C{=}CH_2$
$\quad\quad |$
$\quad\quad CH_3$

$C_5H_{10} = $ 1) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

2) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$

3) $CH_3{-}CH{=}C{-}CH_3$ — Amylen
$\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad CH_3$ — (Quintylen)

4) $CH_3{-}CH_2{-}C{=}CH_2$
$\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad CH_3$.

Diese Kohlenwasserstoffe entstehen durch Zersetzung vieler organischer Körper bei hoher Temperatur, ferner aus den einatomigen Alkoholen durch wasserentziehende Substanzen (conc. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid etc.), dann aus den Chloriden, Bromiden oder Jodiden durch Behandeln derselben mit Kalilauge:

$$C_3H_7J + KHO = C_3H_6 + KJ + H_2O.$$

Namentlich leicht zerfallen die secundären und tertiären Alkohole und deren Halogenderivate unter Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3{-}CH_2OH} - H_2O = \underset{\text{Aethylen.}}{CH_2{=}CH_2}$$

Endlich entstehen sie durch Einwirkung von Natrium auf die Dichloride, Dibromide oder Dijodide der Kohlenwasserstoffe:

$$CH_2Br{-}CH_2Br + 2Na = CH_2{=}CH_2 + 2NaBr.$$

Die ersten Glieder dieser Reihe (Aethylen, Propylen, Butylen) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die höheren flüssig oder fest.

Sie vereinigen sich leicht mit den Halogenen:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 = \underset{\text{Aethylenbromid}}{CH_2Br{-}CH_2Br},$$

mit den Halogenwasserstoffsäuren:

$$CH_2{=}CH_2 + HJ = CH_3{-}CH_2J,$$
Jodäthyl

mit Schwefelsäure:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 = CH_3{-}CH_2 . HSO_4,$$
Aethylschwefelsäure

und bilden Verbindungen, die sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten. Es wird also die doppelte Bindung leicht gelöst. Ferner werden sie durch Wasser anziehende Stoffe, Schwefelsäure etc. leicht polymerisirt. Sie führen den Namen Olefine.

Es existiren aber noch ungesättigte Verbindungen, in denen entweder Kohlenstoff mit mehr als je zwei Affinitäten gebunden ist, oder in denen mehr als zwei Kohlenstoffatome unter sich mit je zwei Affinitäten haften.

1. Reihe der C_nH_{2n-2}.

C_2H_2 =	$CH{\equiv}CH$	Acetylen.
C_3H_4 =	1) $CH{\equiv}C{-}CH_3$ 2) $CH_2{=}C{=}CH_2$	Allylen,
C_4H_6 =	1) $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$ 2) $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$ 3) $CH_2{=}C{=}CH{-}CH_3$ 4) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	Crotonylen.

C_5H_8 Quintonylen, C_6H_{10} Hexonylen etc.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} entstehen durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Verbindungen $C_nH_{2n}Br_2$, z. B.:

$$CH_2Br{-}CH_2Br + 2KHO = CH{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O$$
$$\text{oder } C_2H_4Br_2 - 2HBr = C_2H_2.$$

Diese Kohlenwasserstoffe vereinigen sich leicht mit 2 und mit 4 Atomen der Halogene:

$$C_3H_4 + Cl_2 = C_3H_4Cl_2,$$
$$C_3H_4 + Cl_4 = C_3H_4Cl_4.$$

2. Reihe der C_nH_{2n-4}.

Es sind nur höhere Glieder bekannt: C_5H_6 Valylen und eine sehr grosse Anzahl $C_{10}H_{16}$ (die Terpene), die Mehrzahl der ätherischen Oele, von denen die wichtigsten später abgehandelt werden sollen. Man sieht leicht, wie gross die Zahl der Isomeren von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ sein kann.

3. Reihe der C_nH_{2n-6}. Die ausserordentlich grosse Zahl und Wichtigkeit einer besonderen Gattung dieser Verbindungen (die aromatischen Verbindungen) hat frühzeitig die Chemiker veranlasst, sie als geschlossenes Ganze für sich zu behandeln. Wir werden sie bald kennen lernen. Auch die an Wasserstoff noch ärmeren Kohlenwasserstoffe werden später beschrieben werden.

Die beiden im Handel vorkommenden Stoffe, das Petroleum und das Paraffin, sind Gemenge von sehr vielen Kohlenwasserstoffen sowohl der Reihe C_nH_{2n+2} als auch C_nH_{2n}. Wie nämlich die Kohlenwasserstoffe der niedrigsten Ordnung (CH_4, C_2H_6, C_2H_4 etc.) bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, und die höherer Ordnung (C_6H_{14}, C_6H_{12}, C_7H_{16}, C_7H_{14} etc.) flüssig sind, so sind die noch complicirter zusammengesetzten ($C_{20}H_{42}$ etc.) fest, und es unterscheiden sich Petroleum und Paraffin hauptsächlich dadurch, dass ersteres die Kohlenwasserstoffe bis C_{20}, das andere von C_{20} bis C_{27} in weitaus überwiegender Menge enthält.

Das Petroleum kommt an vielen Orten, namentlich in Amerika vor und ist durch langsame Zersetzung organisirter Wesen (Thiere und Pflanzen) entstanden. Das rohe Petroleum, wie es der Erde entquillt, enthält auch die niedrigsten Kohlenwasserstoffe, die zum grösseren Theile aus der Petroleumquelle gasförmig entweichen, zum Theil jedoch gelöst bleiben. Wegen seines Gehalts an gasförmigen und an sehr niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen beginnt das rohe Petroleum schon bei mässig erhöhter Temperatur zu sieden und hat wegen seiner leichten Brennbarkeit Veranlassung zu vielen Unglücksfällen gegeben. Es wird deshalb jetzt rectificirt, d. h. es wird der Destillation unterworfen und nur der zwischen 150° und 300° siedende Antheil als eigentliches Petroleum in den Handel gebracht.

Die bis 150° siedenden Antheile werden ebenfalls benutzt, und zwar liefert der unter 100° übergehende Theil den Petroleumäther, *Aether petrolei*, der zwischen 100° und 150° destillirende Theil das Benzin oder Ligroïn, welches als Auflösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk benutzt wird. Wegen ihrer Feuergefährlichkeit erheischen beide bei ihrer Handhabung Vorsicht.

Im Petroleum ist auch Paraffin enthalten, d. h. es sind in den flüssigen Kohlenwasserstoffen auch feste gelöst. Das Paraffin wird jedoch meist durch trockene Destillation des Holzes, der Braunkohlen, des bituminösen Schiefers gewonnen und ist eine weisse wachsähnliche, fettige Substanz, die über 300° siedet und bei ca. 40° schmilzt.

Aus den bei der Rectification des Petroleums hinterbleibenden Rückständen, die zum Theil als Schmieröle benutzt werden, stellt man durch Schütteln mit Schwefelsäure, wodurch ein Theil zersetzt wird, ein farbloses Oel her, welehes mit schwer schmelzendem, aus Erdwachs (Ozokerit) gewonnenem Paraffin gemischt, das Vaselin liefert.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Von den gesättigten sowohl wie von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen leiten sich durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome die Chloride, Bromide, Jodide her. Die Anzahl der Isomeren ist bei ihnen noch grösser als bei den Kohlenwasserstoffen selbst, da z. B. von dem C_2H_6 durch Substitution von 2 Cl schon die beiden Isomeren CH_2Cl-CH_2Cl (Aethylenchlorid) und CH_3-CHCl_2 (Aethylidenchlorid) sich herleiten, vom C_3H_8 oder $CH_3-CH_2-CH_3$ schon durch Substitution eines Cl für ein H die beiden $CH_3-CH_2-CH_2Cl$ und $CH_3-CHCl-CH_3$ bekannt sind.

Die Monochloride, Bromide und Jodide werden gewöhnlich aus den einatomigen Alkoholen dargestellt, indem man diese entweder mit den gasförmigen Wasserstoffsäuren digerirt, oder indem man sie mit Phosphorchlorid, -bromid, -jodid behandelt:

$$C_2H_5(OH) + HCl = C_2H_5Cl + H_2O,$$
$$3C_2H_5(OH) + PBr_3 = 3C_2H_5Br + PH_3O_3.$$

Sie entstehen ferner durch Einwirkung von Chlor und Brom auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, dann durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wobei das Halogen sich an dasjenige Kohlenstoffatom anlagert, welches mit der geringsten Menge Wasserstoff verbunden ist:

$$CH_3.CH{=}CH_2 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3$$
$$\begin{array}{l} CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + HJ = CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}J.CH_3. \end{array}$$

Die Bichloride, Bibromide, Bijodide werden dargestellt durch Einleiten von Chlor, oder Brom, oder Jod entweder in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, wobei die beiden Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffe sich lagern, oder in die Monochloride, -bromide, -jodide, wodurch hauptsächlich die Bichloride etc., gebildet werden, in denen die beiden Chlor etc. an demselben Kohlenstoff haften:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl-CH_2Cl$$
$$CH_3CH_2Cl + Cl_2 = CH_3-CHCl_2 + HCl.$$

Die anderen Chloride etc. werden durch weiteres Einwirkenlassen von Chlor etc. auf die Chloride etc. gebildet.

Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd werden die Halogene durch Hydroxyl ersetzt, und so Alkohole, Glycole, Aldehyde etc. gebildet:

$$2CH_3{-}CH_2Cl + Ag_2O + H_2O = 2CH_3{-}CH_2(OH) + 2AgCl$$
$$CH_2Cl{-}CH_2Cl + Ag_2O + H_2O = CH_2(OH){-}CH_2(OH) + 2AgCl$$
$$CH_3{-}CHCl_2 + Ag_2O = CH_3{-}CHO + 2AgCl.$$

Durch Digestion mit einem Kalium- oder Silbersalz erhält man die verschiedensten ätherartigen Verbindungen; mit Cyankalium das Cyanid, mit Sulfocyankalium das Sulfocyanid, mit essigsaurem Silber den Essigäther etc. etc.

Durch Wasserstoff im Status nascendi werden die Kohlenwasserstoffe zurückgebildet*).

Hydroxylderivate.

1. Alkohole.

a) Einwerthige Alkohole:

$CH_4O =$	CH_3OH	Methylalkohol	Sdp. 65°
$C_2H_6O =$	$CH_3{-}CH_2OH$	Aethylalkohol	Sdp. 79°
$C_3H_8O =$	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$	Propylalkohol	Sdp. 97°
	$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$	Isopropylalkohol	Sdp. 83°
$C_4H_{10}O$	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(OH)$	Butylalkohol	Sdp. 117°
	$CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$	Secundärer Butylalkohol	Sdp. 98°
	$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}{-}CH_2(OH)$	Isobutylalkohol	Sdp. 108°
	$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}(OH){-}CH_3$	Trimethylcarbinol	Sdp. 82°

*) Die Jodwasserstoffsäure wirkt sowohl substituirend als reducirend. Aus Glycerin und HJ erhält man Isopropyljodid:

$$CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH) + 5HJ = CH_3{-}CHJ{-}CH_3 + 3H_2O + 2J_2$$

aus Erythrit, $C_4H_{10}O_4$, secundäres Jodbutyl, C_4H_9J; aus Chloroform Methylenjodid:

$$CHCl_3 + 4HJ = CH_2J_2 + 3HCl + J_2.$$

$C_5H_{12}O$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ Normalamylalkohol Sdp. 137°

$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$ Propylmethylcarbinol Sdp. 119°

$(C_2H_5).CH(OH).C_2H_5$ Diäthylcarbinol Sdp. 117°

$CH_3-CH-CH_2-CH_2(OH)$ Gährungsamylalkohol Sdp. 130°
|
CH_3

$CH_3-CH(OH)-CH-CH_3$ Isopropylmethylcarbinol Sdp. 108°
|
CH_3

$CH_3-CH_2-C(OH)-CH_3$ Aethyldimethylcarbinol Sdp. 97°
|
CH_3

$C_6H_{14}O$

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ Normaler Hexylalkohol Sdp. 158°

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ Butylmethylcarbinol Sdp. 137°

$CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$ Propyläthylcarbinol Sdp. 134°

$(CH_3)_3.C.CH(OH).CH_3$ Pinakolylalkohol Sdp. 120.5°

$(CH_3)_2.C(OH).C_3H_7$ Propyldimethylcarbinol Sdp. 115°

$(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3)_2$ Isopropyldimethylcarbinol Sdp. 113°

$(C_2H_5)_2.C(OH).CH_3$ Diäthylmethylcarbinol Sdp. 120°

$C_7H_{16}O$

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$ Normaler Heptylalkohol Sdp. 175°

$(C_3H_7)_2.CH(OH)$ Dipropylcarbinol Sdp. 150°

$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(CH_3)_2$ Diisopropylcarbinol Sdp. 132°

$(C_2H_5)_3.C(OH)$ Triäthylcarbinol Sdp. 142°

$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$ Dimethylisobutylcarbinol Sdp. 130°

$(CH_3)_3.C.C(OH).(CH_3)_2$ Pentamethyläthol Sdp. 132°

$C_8H_{18}O$	Normaler Octylalkohol	Sdp. 192°
	Hexylmethylcarbinol	Sdp. 179°
	Propyldiäthylcarbinol	Sdp. ca. 150°
$C_9H_{20}O$	Nonylalkohol	Sdp. ca. 200°
$C_{10}H_{22}O$	Decatylalkohol	Sdp. ca. 212°

$C_{16}H_{33}(OH)$	Cetylalkohol	bei gewöhnlicher Temperatur fest.
$C_{27}H_{55}(OH)$	Cerotylalkohol	
$C_{30}H_{61}(OH)$	Melissylalkohol	

Die Constitution der fünf letzten Alkohole, welche wahrscheinlich normale Alkohole sind, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Die Zahl der möglichen Isomeren in ihnen ist sehr gross.

Endlich:

$$C_3H_6O = CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$

Allylalkohol.

Aether dieser Alkohole:

$C_2H_6O = CH_3{-}O{-}CH_3$	Methyläther	Sdp.	-21^0
$C_3H_8O = CH_3{-}O{-}C_2H_5$	Methyläthyläther		$+11^0$
$C_4H_{10}O = C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$	Aethyläther		$+35.5^0$
$C_6H_{14}O = C_4H_9{-}O{-}C_2H_5$	Butyläthyläther etc.		

b) Zweiwerthige Alkohole, Glycole.

$C_2H_6O_2 = CH_2(OH){-}CH_2(OH)$ Aethylglycol

$C_3H_8O_2 = \begin{cases} CH_2(OH){-}CH_2{-}CH_2(OH) & \text{Propylglycol} \\ CH_3{-}CH(OH){-}CH_2(OH) & \text{Isopropylglycol} \end{cases}$

$C_4H_{10}O_2$ Butylglycol

$C_5H_{12}O_2$ Amylglycol.

c) Dreiwerthige Alkohole, Glycerine.

$C_3H_8O_3 = CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)$ Glycerin

$C_4H_{10}O_3$ Butylglycerin.

$C_5H_{12}O_3$ Amylglycerin.

d) Vierwerthige Alkohole.

$C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)$ Erythrit.

e) Sechswerthige Alkohole.

$C_6H_{14}O_6$ Mannit und Dulcit.

Die Alkohole können aus den entsprechenden Aldehyden oder Ketonen oder den Säureanhydriden durch nascirenden Wasserstoff dargestellt werden. Sie können ferner aus den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Kohlenwasserstoffe ausser durch feuchtes Silberoxyd noch in der Weise erzeugt werden, dass man die Chloride etc. durch ein Salz einer organischen Säure in einen zusammengesetzten Aether überführt und diesen durch Kalilauge zersetzt:

$$\underset{\text{Jodallyl}}{C_3H_5J} + \underset{\text{Natriumacetat}}{C_2H_3NaO_2} = \underset{\text{Essigsäure-Allyläther.}}{C_2H_3(C_3H_5)O_2} + NaJ$$

$$C_2H_3(C_3H_5)O_2 + KHO = \underset{\text{Kaliumacetat}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Allylalkohol.}}{C_3H_5(OH)}$$

Ausserdem entstehen sie durch die Einwirkung der Zinkverbindungen der Kohlenwasserstoffreste auf Säurechloride (s. S. 129) z. B.:

$$CH_3.COCl + 2Zn(CH_3)_2 + 3H_2O$$
$$= (CH_3)_3.C.OH + ZnClOH + Zn(OH)_2 + 2CH_4,$$

und durch die Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Jodid und Ameisensäureäther:

$$CHO.OC_2H_5 + 4CH_3J + 4Zn + 4H_2O$$
$$= (CH_3)_2.CHOH + 2ZnJ_2 + 2Zn(OH)_2 + 2CH_4 + C_2H_6O.$$

Man unterscheidet primäre Alkohole, welche bei der Oxydation den Aldehyd und die Säure derselben Kohlenstoffreihe liefern, secundäre Alkohole, welche bei der Oxydation ein Keton derselben Kohlenstoffreihe liefern, bei weiterer Oxydation aber in Säuren niederer Kohlenstoffreihen zerfallen, und tertiäre Alkohole, welche sofort durch oxydirende Mittel in Säuren niederer Reihen zerfallen. Die secundären und tertiären Alkohole spalten leicht die Elemente des Wassers ab und liefern Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n}. Die normalen Alkohole besitzen den höchsten Siedepunkt unter ihren Isomeren, die primären einen höheren als die secundären, und diese wiederum einen höheren als die tertiären. Regelmässigkeiten der Siedepunktsdifferenz zwischen homologen Körpern scheinen zu existiren, ein Gesetz ist noch nicht erkannt.

Die Aether werden aus den Alkoholen dargestellt entweder durch Einwirkung des Chlorids etc. auf die Natriumverbindung des Alkohols, oder durch Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure.

Den Alkoholen entsprechen die Mercaptane, welche statt des alkoholischen Sauerstoffatoms ein Schwefelatom enthalten, z. B. CH_3SH Methylmercaptan, C_2H_5SH Aethylmercaptan etc. Sie werden durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat KHS auf die Chloride, Bromide oder Jodide dargestellt und besitzen schwach saure Eigenschaften, da sie das H des SH leicht durch Metalle austauschen lassen.

Den Aethern entsprechen in gleicher Weise die Sulfide, durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf die Chloride etc. darstellbar, z. B. $CH_3.S.CH_3$ Methylsulfid, $C_2H_5.S.C_2H_5$ Aethylsulfid etc.

Die Mercaptane oxydiren sich sehr leicht an der Luft nach folgender Gleichung:

$$2\,CH_3SH + O = (CH_3)_2S_2 + H_2O.$$

Es entstehen also aus ihnen die Disulfide.

Aber sowohl die Mercaptane wie die Sulfide können durch stärkere Oxydationsmittel (Salpetersäure) weiter oxydirt werden und hierbei gehen die Mercaptane in die Sulfonsäuren, die Sulfide in die Sulfone über:

$$CH_3.SH + 3\,O = CH_3.SO_3H, \text{ Methylsulfonsäure,}$$
$$(CH_3)_2S + 2\,O = (CH_3)_2SO_2, \text{ Dimethylsulfon.}$$

2. a) Aldehyde:

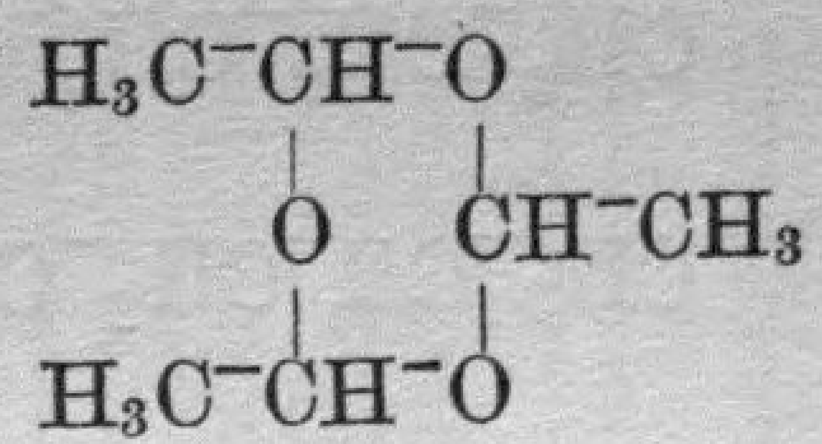
$CH_2O = HCHO$	Methylaldehyd	
$C_2H_4O = CH_3{-}CHO$	Aethylaldehyd	21°
$C_3H_6O = CH_3{-}CH_2{-}CHO$	Propylaldehyd	49°
$C_4H_8O = \begin{cases} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \\ CH_3{-}CH(CH_3){-}CHO \end{cases}$	Butylaldehyd Isobutylaldehyd	75° 61°

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$	Normal-Valeraldehyd	Sdp. 102°
$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CHO$	Gährungsvaleraldehyd	Sdp. 93°
$C_6H_{12}O$	Capronaldehyd	Sdp. 121°
$C_7H_{14}O$	Oenanthaldehyd	Sdp. 154°

Die Aldehyde entstehen durch Oxydation der primären Alkohole oder durch Destillation des Kalksalzes der entsprechenden Säure mit ameisensaurem Kalk. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie einen primären Alkohol. Sie können leicht zu den entsprechenden Säuren oxydirt werden und zwar ausser durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel auch durch Silberoxyd, wobei ausser dem Silbersalz der Säure metallisches Silber als spiegelnder Ueberzug der inneren Gefässwandfläche (Silberspiegel) entsteht.

Die Aldehyde polymerisiren sich leicht, indem drei oder mehr Molecüle zu einem einzigen sich zusammenlagern. Diese Polymerisation denken wir uns in der Weise vor sich gehend, dass der Sauerstoff eine Affinität vom Kohlenstoff loslöst, dadurch entsteht sowohl am betreffenden Kohlenstoff wie am Sauerstoff eine freie Affinität, welche durch den Sauerstoff, beziehungsweise Kohlenstoff eines anderen Molecüls neutralisirt wird.

$CH_3{-}CHO$ giebt
Aethylaldehyd



Paraldehyd.

In gleicher Weise condensiren sich zwei Mol. Aldehyd unter Wasserabspaltung zu einem Mol.

$2\,CH_3{-}CHO$ geben $CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$ und H_2O.
Crotonaldehyd.

b) Ketone:

$C_3H_6O = CH_3{-}CO{-}CH_3$ Aceton 58^0

$C_4H_8O = CH_3{-}CO{-}C_2H_5$ Methyläthylketon 81^0

$C_6H_{10}O = \begin{cases} CH_3{-}CO{-}C_3H_7 & \text{Methylpropylketon } 103^0 \\ C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5 & \text{Diäthylketon } 104^0 \\ CH_3{-}CO{-}CH(CH_3)_2 & \text{Methylisopropylketon } 93.5^0 \text{ etc.} \end{cases}$

Die Ketone entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole oder durch Destillation der Salze organischer Säuren. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie einen secundären Alkohol. Durch Oxydation zerfallen die Ketone in zwei Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt. Dabei bleibt die CO Gruppe fast stets bei dem kleineren Rest, z. B.:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + 3\,O = CHOOH + CH_3{-}COOH$$

$$C_3H_7{-}CO{-}CH_3 + 3\,O = C_3H_6O_2 + CH_3{-}COOH.$$

Auch die Ketone können sich condensiren, natürlich ebenfalls unter Wasserabspaltung, z. B.:

$$2\,CH_3{-}CO{-}CH_3 = \begin{array}{l} CH_3{-}C{-}CH_3 \\ \quad \| \\ \quad CH{-}CO{-}CH_3 + H_2O. \end{array}$$

Mesityloxyd.

3. a) Einbasische Säuren:

CH_2O_2	$= HCOOH$ (Schmelzp. $+ 8^0$)	Ameisensäure	99^0
$C_2H_4O_2$	$= CH_3{-}COOH$ (Schmelzp. $+17^0$)	Essigsäure	118^0
$C_3H_6O_2$	$= CH_3{-}CH_2{-}COOH$	Propionsäure	141^0
$C_4H_8O_2$	$= CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$	Buttersäure	163^0
	$= CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}{-}COOH$	Isobuttersäure	154^0
$C_5H_{10}O_2$	$= CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$	Normal-Valeriansäure	185^0
	$= CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}{-}CH_2{-}COOH$	Valeriansäure	175^0

$C_6H_{12}O_2$	Normale Capronsäure	Sdp. 205^0	
	Isocapronsäure	Sdp. 200^0	
$C_7H_{14}O_2$	Oenanthsäure	224^0	
$C_8H_{16}O_2$	Caprylsäure	236^0	(Schmelzp. 17^0)
$C_9H_{18}O_2$	Pelargonsäure	254^0	(Schmelzp. 12^0)
$C_{10}H_{20}O_2$	Caprinsäure	270^0	(Schmelzp. 30^0)
$C_{12}H_{24}O_2$	Laurinsäure		(Schmelzp. 44^0)
$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure		(Schmelzp. 54^0)
$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitinsäure		(Schmelzp. 62^0)
$C_{17}H_{34}O_2$	Margarinsäure		(Schmelzp. 60^0)
$C_{18}H_{36}O_2$	Stearinsäure		(Schmelzp. 69^0)
$C_{20}H_{40}O_2$	Arachinsäure		(Schmelzp. 75^0)
$C_{22}H_{44}O_2$	Behensäure		(Schmelzp. 76^0)
$C_{25}H_{50}O_2$	Hyänasäure		(Schmelzp. 77^0)
$C_{27}H_{54}O_2$	Cerotinsäure		(Schmelzp. 79^0)
$C_{30}H_{60}O_2$	Melissinsäure		(Schmelzp. 91^0).

Die niederen Glieder dieser Säuren (bis zur Caprylsäure) sind mit Ausnahme der Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Sie sind unzersetzt flüchtig und erzeugen auf

Papier einen wieder verschwindenden Fettfleck. Sie sind in Wasser löslich, doch nimmt ihre Löslichkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, so dass die letzten Glieder schon sehr schwer löslich sind.

Die höheren Glieder dagegen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, erzeugen auf Papier einen nicht wieder verschwindenden Oelfleck und sind bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung flüchtig, können aber im stark luftverdünnten Raum destillirt werden.

Diese Säuren entstehen ausser durch Oxydation der ihnen entsprechenden primären Alkohole und Aldehyde noch durch Kochen der eigentlichen Cyanide mit Basen oder Säuren, z. B.:

$$\underset{\text{Cyanäthyl}}{C_2H_5CN} + KHO + H_2O = \underset{\text{Propions. Kalium.}}{C_2H_5CO_2K} + NH_3.$$

Sie entstehen ferner durch Kochen ihrer Aether mit Basen, z. B.:

$$\underset{\text{Stearin}}{C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3} + 3KHO = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Stearins. Kalium.}}{3C_{18}H_{35}KO_2}.$$

Endlich entstehen die Säuren durch Einwirkung von Chloriden etc. der Kohlenwasserstoffe auf Natriumacetessigäther und Zerlegen der so gewonnenen substituirten Acetessigäther mit Kalilauge (vergl. S. 95).

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen aus den Säuren die Chloride, indem das OH durch Cl ausgetauscht wird:

$$CH_3{}^-COOH + PCl_5 = POCl_3 + CH_3COCl + HCl.$$

Die sog. Säurechloride, welche ausserdem noch durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Salz der Säure erhalten werden können, tauschen sehr leicht das Cl gegen andere Elemente oder Gruppen aus. Durch Wasser werden aus ihnen die Säuren regenerirt.

Aus den Säuren können ferner die Anhydride erhalten werden entweder durch die Einwirkung des Säurechlorids auf ein Salz der Säure:

$$CH_3{}^-COCl + CH_3{}^-COONa = NaCl + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{CH_3{}^-CO{}^-O{}^-CO{}^-CH_3},$$

oder direct durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf

ein Salz der Säure, wenn letzteres im Ueberschuss angewendet wird:

$$4CH_3COONa + POCl_3 = NaPO_3 + 3NaCl + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{2(CH_3CO)_2O}.$$

Die Säureanhydride zersetzen sich leicht. Wasser erzeugt aus ihnen wieder die ursprüngliche Säure.

Durch Phosphorpentasulfid werden aus den Säuren die sog. Thiosäuren erzeugt:

$$5CH_3{-}COOH + P_2S_5 = P_2O_5 + \underset{\text{Thioessigsäure.}}{5CH_3{-}COSH}$$

Die Thiosäuren werden durch Wasser zersetzt zu Schwefelwasserstoff und den ursprünglichen Säuren, durch Alkohol zu Mercaptan und den Säuren:

$$CH_3{-}COSH + H_2O = H_2S + CH_3{-}COOH$$
$$CH_3{-}COSH + C_2H_5OH = C_2H_5SH + CH_3{-}COOH.$$

Bei den niederen normalen Fettsäuren findet mit wachsendem Kohlenstoffgehalt eine Abnahme des spec. Gewichts statt.

Essigsäure	Sp.	Gew.	1.05	Capronsäure	Sp.	Gew.	0.93
Propionsäure	„	„	0.99	Heptylsäure	„	„	0.92
Buttersäure	„	„	0.95	Octylsäure	„	„	0.91
Valeriansäure	„	„	0.94	Nonylsäure	„	„	0.90.

$C_3H_4O_2$	$= CH_2{=}CH{-}COOH$	Acrylsäure Sdp. 140°
$C_4H_6O_2 =$	$CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$	Crotonsäure Sdp. 182°
	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$	Isocrotonsäure Sdp. 182°
	$CH_2{=}C\begin{smallmatrix}CO_2H\\ CH_3\end{smallmatrix}$	Methacrylsäure Sdp. 160°
$C_5H_8O_2$		Angelicasäure Schp. 45°, Sdp. 185°
		Tiglinsäure Schp. 65°, Sdp. 198.5°
$C_6H_{10}O_2$		Hydrosorbinsäure Sdp. 208.5°
		Brenzterebinsäure Sdp. 207°
		Aethylcrotonsäure Schp. 41°
$C_{16}H_{30}O_2$		Hypogäasäure Schp. 33°
$C_{18}H_{34}O_2$		Oelsäure Schp. 14°
$C_{22}H_{42}O_2$		Erucasäure Schp. 34°.

Diese Säuren unterscheiden sich von den oben erwähnten bei gleichem Kohlenstoffgehalt durch den Mindergehalt von 2 H, sie sind ungesättigte Säuren, welche noch zwei Atome Cl, Br, J

aufzunehmen vermögen. Beim Schmelzen mit KHO zerfallen sie in zwei Säuren niederer Reihe, wobei meist das Molecül an der Stelle der doppelten Bindung bricht, z. B.:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + 2KHO_2 = \underset{\text{ameisens. Kalium}}{CHKO_2} + \underset{\text{essigs. Kalium.}}{C_2H_3KO_2} + 2H$$

Die höheren Glieder dieser Säuren heissen Oelsäuren.

b) Einbasische Säuren mit alkoholischem Hydroxyl, Glycolsäuren oder Oxysäuren.

$C_2H_4O_3 =$	$CH_2(OH){-}COOH$	Glycolsäure
$C_3H_6O_3 =$	$CH_2(OH){-}CH_2{-}COOH$	Aethylenmilchsäure
	$CH_3{-}CH(OH){-}COOH$	Milchsäure
$C_4H_8O_3$		Oxybuttersäure
$C_6H_{12}O_3$		Leucinsäure.

c) Zweibasische Säuren:

$C_2H_2O_4$	Oxalsäure	
$C_3H_4O_4$	Malonsäure	Schp. 132°
$C_4H_6O_4$	Bernsteinsäure	„ 180°
	Isobernsteinsäure	„ 130°
$C_5H_8O_4$	Glutarsäure	„ 97°
	Brenzweinsäure	„ 112°
	Aethylmalonsäure	„ 112°
	Dimethylmalonsäure	„ 170°
$C_6H_{10}O_4$	Adipinsäure	„ 148°
$C_7H_{12}O_4$	Pimelinsäure	„ 114°
$C_8H_{14}O_4$	Suberinsäure	„ 140°
$C_{10}H_{18}O_4$	Sebacinsäure	„ 127°
$C_{17}H_{32}O_4$	Roccellsäure	„ 132°

d) Zweibasische Säuren mit alkoholischem Hydroxyl:

$$C_4H_6O_5 = \begin{matrix} CH_2{-}COOH \\ | \\ CH(OH){-}COOOH \end{matrix} \quad \text{Aepfelsäure.}$$

$$C_4H_6O_6 = \begin{matrix} CH(OH){-}COOH \\ | \\ CH(OH){-}COOH \end{matrix} \quad \text{Weinsäure.}$$

e) Dreibasische Säuren:

$C_6H_8O_7$ Citronensäure.

Die einbasischen Säuren liefern, wenn sie als Salz für sich oder mit einem Salz einer anderen organischen Säure gemischt, der trockenen Destillation unterworfen werden, ein Keton; wenn das eine der beiden Salze ein ameisensaures ist, einen Aldehyd, der ja auch in gewisser Weise als Keton betrachtet werden kann, in welchem der Kohlenwasserstoffrest durch H vertreten ist:

4. Zusammengesetzte Aether.

$C_2H_4O_2 =$	$CHO_2 . CH_3$	Ameisensäure-Methyläther	33⁰
$C_3H_6O_2 =$	$CHO_2 . C_2H_5$	Ameisensäure-Aethyläther	55⁰
	$C_2H_3O_2 . CH_3$	Essigsäure-Methyläther	55⁰
$C_4H_8O_2 =$	$CHO_2 . C_3H_7$	Ameisensäure-Propyläther	85⁰
	$C_2H_3O_2 . C_2H_5$	Essigsäure-Aethyläther	77⁰
	$C_3H_5O_2 . CH_3$	Propionsäure-Methyläther	
$C_5H_{10}O_2 =$	$CHO_2 . C_4H_9$	Ameisensäure-(Iso-)Butyläther	ca. 100⁰
	$C_2H_3O_2C_3H_7$	Essigsäure-Propyläther	ca. 102⁰
	$C_3H_5O_2 . C_2H_5$	Propionsäure-Aethyläther	99⁰
	$C_4H_7O_2 . CH_3$	Buttersäure-Methyläther	95⁰ etc.

Die zusammengesetzten Aether, deren höhere Glieder sehr viele Isomerien zeigen, und die ausserdem mit den fetten Säuren isomer sind, jedoch sich von diesen in ihrer Constitution hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass in ihnen an einer Stelle Kohlenstoff an Kohlenstoff nicht direct gebunden ist, sondern dass die Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird, werden dargestellt, indem ein Salz (gewöhnlich das Natrium- oder Silbersalz) einer fetten Säure mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird, oder indem man ein solches Salz mit dem Chlorid, Bromid oder Jodid eines Alkohols digerirt, oder endlich, indem man durch ein Gemenge von Säure und Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitet und destillirt. Durch Kochen mit Kalium- oder Natriumhydrat werden sie in das Kaliumsalz (Natriumsalz) der Säure und Alkohol zerlegt. Durch Ammoniak werden sie in das Säureamid und Alkohol verwandelt.

Wie mit den organischen Säuren bilden die Alkohole auch mit den anorganischen Säuren zusammengesetzte Aether, welche wegen ihrer Reactionsfähigkeit bei bequemer Darstellbarkeit vielfach zur Bereitung neuer Verbindungen benutzt werden. Sind ja die Chloride,

Bromide und Jodide, welche oben besprochen worden sind, nichts anderes als die aus den Alkoholen und Salzsäure, bez. Brom- oder Jodwasserstoffsäure gewonnenen zusammengesetzten Aether:

$$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$$
$$C_2H_5OH + HNO_3 = C_2H_5NO_3 + H_2O$$
$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5 . HSO_4 + H_2O$$
$$2\,C_2H_5OH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Namentlich zeichnet sich das saure schwefelsaure Aethyl, die Aethylschwefelsäure, durch die Häufigkeit ihrer Verwendung statt der Chloride etc. aus.

Aminbasen.

$CH_3 . NH_2$	Methylamin	
$(CH_3)_2NH$	Dimethylamin	
$(CH_3)_3N$	Trimethylamin	Sdp. 9°
$C_2H_5 . NH_2$	Aethylamin	Sdp. 19°
$(C_2H_5)(CH_3)NH$	Methyläthylamin	
$(C_2H_5)_2NH$	Diäthylamin	Sdp. 57°
$(C_2H_5)_3N$	Triäthylamin	Sdp. 96°
$C_3H_7(NH_2)$	Propylamin und Isopropylamin	
$C_4H_9(NH_2)$	Butylamin und Isobutylamin	
$C_5H_{11}(NH_2)$	Amylamin	
$(C_5H_{11})_2NH$	Diamylamin	
$(C_5H_{11})_3N$	Triamylamin	
$CH_2(NH_2)$ $\vert$ $CH_2(NH_2)$	Aethylendiamin	
$CH_2-NH-CH_2$ $\vert \qquad\quad \vert$ $CH_2-NH-CH_2$	Diäthylendiamin etc.	

Die Amine haben basische Eigenschaften, bilden mit Säuren Salze und geben mit Platinchlorid schwerlösliche Doppelverbindungen, z. B. $(CH_3NH_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Die Ammoniumbasen $(CH_3)_4NJ$ Tetramethylammoniumjodid etc. sind charakteristisch für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs.

Die primären Aminbasen können in die secundären übergeführt werden, diese in die tertiären, diese endlich in die Ammoniumverbindungen. Die Amine sind unzersetzt flüchtig, die substituirten Ammoniumhydrate zerfallen bei der Destil-

lation in die tertiären Aminbasen, einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} und Wasser:

$$\underset{\text{Teträthylammoniumhydrat}}{(C_2H_5)_4NOH} = \underset{\text{Triäthylamin}}{(C_2H_5)_3N} + \underset{\text{Aethylen.}}{C_2H_4} + H_2O$$

Einzige Ausnahme macht das Tetramethylammoniumhydrat, welches nicht CH_2 und H_2O neben Trimethylamin liefert, sondern CH_4O Methylalkohol.

Man erkennt eine Aminbase, ob sie primär, secundär oder tertiär ist, daran, dass man sie in das vierfach substituirte Ammoniumsalz zu verwandeln sucht. Liegt z. B. eine Base von der Formel C_3H_9N vor, welche sowohl Trimethylamin $(CH_3)_3N$ (tertiär), als auch Aethylmethylamin $C_2H_5 . CH_3 . NH$ (secundär), als auch Propylamin $C_3H_7 . NH_2$ (primär) sein kann, so führt man durch Digestion mit Aethyljodid die Aethylgruppe bis zur Sättigung ein. Man erhält im ersten Falle eine Verbindung $(CH_3)_3 . C_2H_5 . NJ = C_5H_{14}NJ$, im zweiten Falle $C_2H_5 . CH_3 . (C_2H_5)_2NJ = C_7H_{18}NJ$, im dritten Falle $C_3H_7 . (C_2H_5)_3NJ = C_9H_{22}NJ$, also drei von einander unterschiedene Körper. Lässt sich also nur noch ein Aethyl für H substituiren, um die Ammoniumverbindung zu erhalten, so ist es eine tertiäre Aminbase, lassen sich zwei Aethyle in die Verbindung einführen, so ist es eine secundäre Aminbase, lassen sich dagegen noch drei Aethyle einführen, so ist es eine primäre Aminbase.

Wie die Amine sich von den Alkoholen ableiten, indem das Hydroxyl derselben durch die Amidogruppe ersetzt ist, so leiten sich von den Säuren ebenfalls durch Austausch des Hydroxyls gegen die Amidogruppe die **Amide** her:

$CHO . NH_2$	Formamid
$CH_3{-}CO . NH_2$	Acetamid
$(CH_3{-}CO)_2NH$	Diacetamid
$(CH_3{-}CO)_3N$	Triacetamid.

Den Aminen entsprechen in ihrer Constitution die Phosphine, die Arsine und Stibine, die wir jedoch nicht nochmals einzeln anführen.

Cyanäther.

$CH_3 . CN$	Cyanmethyl, Acetonitril
$C_2H_5 . CN$	Cyanäthyl, Propionitril

$C_3H_7.CN$ Cyanpropyl, Butyronitril
$C_4H_9.CN$ Cyanbutyl, Valeronitril etc.

Die Cyanide werden durch Einwirkung von Cyankalium auf die Chloride etc. erhalten und gehen durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in die Säuren der nächst höheren Ordnung (und Ammoniak) über.

$CH_3.NC$ Isocyanmethyl
$C_2H_5.NC$ Isocyanäthyl
$C_3H_7.NC$ Isocyanpropyl
$C_4H_9.NC$ Isocyanbutyl etc.

Die Isocyanide oder Carbylamine entstehen neben den Cyaniden bei deren Darstellung. Ausserdem werden sie durch Einwirkung von Cyansilber (2 Mol.) auf die Jodide (1 Mol.), und durch Einwirkung von Chloroform auf die primären Amine bei Gegenwart von Kaliumhydrat erhalten. Sie werden leicht durch Säuren in die Amine und Ameisensäure zersetzt.

Aus den Cyaniden entstehen durch Einwirkung von Salzsäure und einem Alkohol die Imidoäther, z. B. $CH_3.C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix}.HCl = CH_3.CN + C_2H_5OH + HCl$, salzsaurer Acetimidoäther, aus denen durch Ammoniak die Amidine erhalten werden können, z. B. $CH_3.C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}.HCl$ salzsaures Acetamidin.

Ebenso wie von Cyaniden giebt es zwei Reihen von Cyansäureäthern und Sulfocyansäureäthern, z. B.

$CH_3.O.CN$ Cyansäure-Methyläther
$CH_3.N.CO$ Isocyansäure-Methyläther
$CH_3.S.CN$ Sulfocyansäure-Methyläther
$CH_3.N.CS$ Methylsenföl,

die wir jedoch hier nicht mehr anführen.

Nitroverbindungen.

CH_3NO_2 — Nitromethan
$C_2H_5NO_2$ — Nitroäthan 112°
$C_3H_7NO_2$ — Nitropropan
$C_4H_9NO_2$ — Nitrobutan etc.

Diese den Salpetrigsäure-Aethern isomeren Verbindungen werden durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die

Jodide erhalten und gehen durch nascirenden Wasserstoff in die Amine über.

Sulfonsäuren.

$CH_3 . SO_3H$	Methylsulfonsäure
$C_2H_5 . SO_3H$	Aethylsulfonsäure
$C_3H_7 . SO_3H$	Propylsulfonsäure
$CH_2 . (SO_3H)_2$	Methylensulfonsäure etc.

Die Sulfonsäuren sind den primären Schwefligsäure-Aethern isomer. Ihr Ammoniumsalz wird durch Digestion von neutralem schwefligsaurem Ammonium mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden erhalten. Ausserdem können sie durch Oxydation der Mercaptane gewonnen werden.

Endlich sind die Metallverbindungen der Kohlenwasserstoffe noch zu erwähnen, namentlich die Zink- und Quecksilberverbindungen:

$(CH_3)_2Zn$	Zinkmethyl
$(C_2H_5)_2Zn$	Zinkäthyl etc.
$(CH_3)_2Hg$	Quecksilbermethyl
$(C_2H_5)_2Hg$	Quecksilberäthyl etc.

Sie werden durch Einwirkung des Metalls auf die Jodide erhalten und eignen sich wegen ihrer grossen Fähigkeit, das Metall durch andere Elemente oder durch Atomgruppen auszutauschen, zur Darstellung neuer Verbindungen.

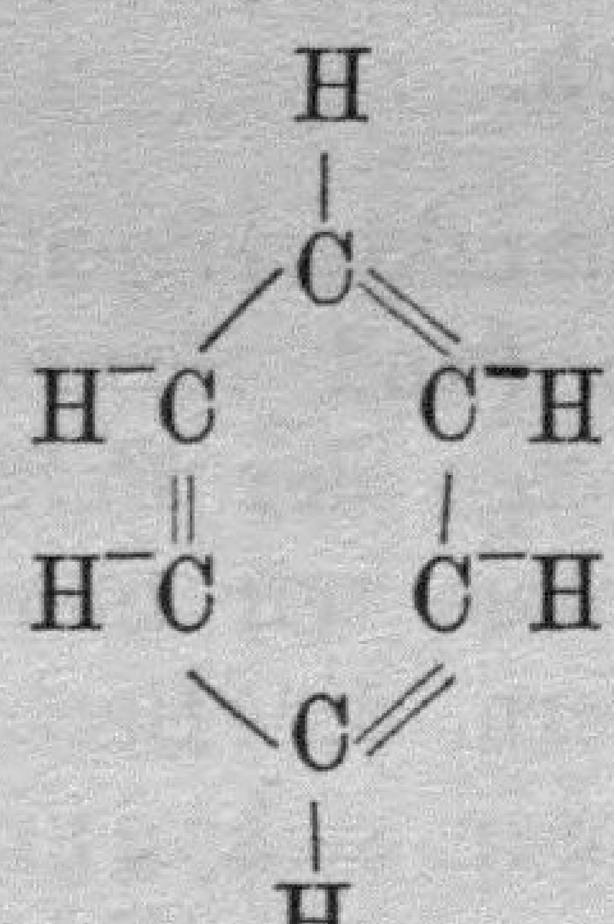
Aromatische Körper.

Wir gelangen nun zu einer Reihe von Körpern, welche in ihrem Verhalten viele gemeinsame, von den bis jetzt betrachteten Verbindungen, welche man gewöhnlich F e t t k ö r p e r nennt, verschiedene Eigenthümlichkeiten zeigen und daher getrennt von denselben abgehandelt werden können. Sie sind im Durchschnitt kohlenstoffreicher als die Fettkörper, geben bei Zersetzungen als Hauptproduct stets wieder einen in diese Klasse gehörigen Körper, können ohne tiefgreifende Zersetzung des Moleculs nicht in Fettkörper übergeführt werden, ebenso wie jene im Allgemeinen ohne tiefgreifende Zersetzungen in diese nicht verwandelt werden können.

Sie leiten sich alle, ebenso wie die Fettkörper vom Grubengas, von einem Kohlenwasserstoff her, der C_6H_6 zusammengesetzt ist, also in die Klasse C_nH_{2n-6} gehört. Ueber die Constitution dieses Körpers herrscht jetzt allgemein die Ansicht, dass die sechs Kohlenstoffe abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten an einander haften, und dass der letzte Kohlenstoff wieder an den ersten gebunden ist, dass sie also eine g e s c h l o s s e n e r i n g f ö r m i g e K e t t e bilden:

$$\langle CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH \rangle$$

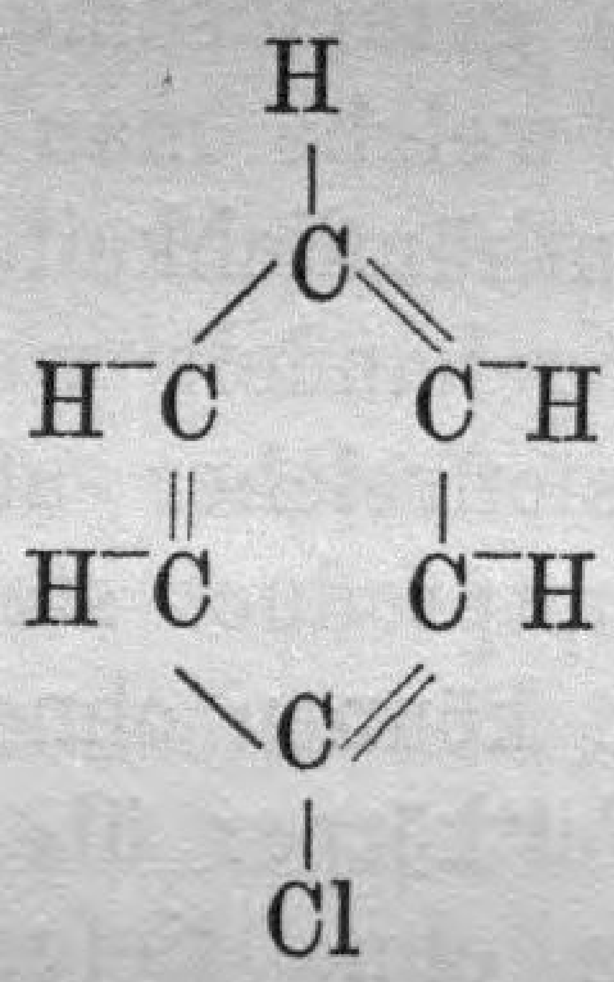
oder:



Dieser Kohlenwasserstoff heisst Benzol. Mit jedem Kohlenstoff ist also ein Wasserstoffatom verbunden. Der Ring kann nicht durch einfache Reactionen gelöst werden, wohl aber können die doppelten Bindungen in einfache verwandelt, also an jeden Kohlenstoff noch ein einwerthiges Atom angeschoben werden.

Die sechs im Benzolring befindlichen Wasserstoffe sind natürlich ebenso des Austausches fähig, ja bei weitem leichter als die des Grubengases.

Ersetzen wir zum Beispiel ein H durch Cl, so erhalten wir C_6H_5Cl:



Dieses Chloratom ist, an welchem Kohlenstoff auch immer es seine Stellung einnimmt, in gleicher Weise von den fünf Wasserstoffatomen umgeben, überall hat es dieselbe Stellung, es ist daher nur eine Verbindung C_6H_5Cl möglich. Dasselbe ist der Fall, wenn statt des Chlors ein Hydroxyl OH in den Benzolring eintritt: $C_6H_5(OH)$; oder die Amidogruppe NH_2: $C_6H_5(NH_2)$; oder auch ein Methyl: $C_6H_5(CH_3)$; oder endlich ein Carboxyl COOH: $C_6H_5(COOH)$. Sobald also in der Benzolkette nur ein H vertreten ist durch irgend ein einwerthiges Element, oder irgend eine einwerthige Atomgruppe, diese mag in sich noch so complicirt sein, so ist stets nur eine Verbindung möglich.

Eine chemische Charaktereigenthümlichkeit der aromaschen Kohlenwasserstoffe (und ihrer Derivate), welche diese von den Kohlenwasserstoffen der Fettkörper (und deren Derivaten) scharf trennt, wollen wir hier schon erwähnen. Wir haben bei den Fettkörpern die Beobachtung gemacht, dass der Wasserstoff nur schwer sich direct durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzen liess. Das Chlor, und allen-

falls das Brom vermögen den Wasserstoff zu verdrängen und an seine Stelle sich zu lagern. Man ist eben genöthigt, der Chloride, Bromide, Jodide, oder eines Salzes der primären Schwefelsäureäther sich zu bedienen, um neue Derivate zu erhalten. Namentlich, und gerade das ist das am meisten Hervorzuhebende, vermögen weder Schwefelsäure noch Salpetersäure auf die Fettkörper so einzuwirken, dass sie den Wasserstoff derselben mit ihrem eigenen Hydroxyl zu Wasser sich vereinigen, und alsdann den Säurerest (d. h. die Säure minus Hydroxyl) als einwerthige Atomgruppe an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs anlagern lassen. Also die Salpetersäure wirkt nicht in der Art auf Grubengas ein, dass neben Wasser der Körper CH_3NO_2, Nitromethan, entsteht:

$$CH_4 + NO_2OH \text{ giebt nicht } CH_3NO_2 + H_2O.$$

Ebenso wenig wirkt die Schwefelsäure nach folgender Richtung auf Grubengas:

$$CH_4 + SO_2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \text{ erzeugt nicht } SO_2\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Zwar sind uns sowohl Nitromethan als auch der in der zweiten Gleichung bezeichnete Körper, die Methylsulfonsäure, bekannt, sie entstehen jedoch in ganz anderer Reaction, ersteres durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodmethyl, letzteres durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammonium auf Jodmethyl.

Anders verhalten sich jedoch die aromatischen Stoffe. Hier kann der Wasserstoff sehr leicht durch die Reste von Schwefelsäure und Salpetersäure ausgetauscht werden, und wir erhalten so direct die Sulfonsäuren und Nitroverbindungen. Bei den Fettkörpern wirken Schwefelsäure und Salpetersäure nur auf die Alkohole ein, zusammengesetzte Aether bildend. Es ist aber der wesentliche Unterschied zwischen den nach dieser Reaction entstehenden zusammengesetzten Aethern und den Sulfonsäuren und Nitrokörpern, dass in den ersteren Schwefel und Stickstoff nicht direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind, sondern dass ihre Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird, während bei den letzteren gerade diese directe Bindung statt hat. So geben z. B.:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_2\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO_2\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}} + H_2O$$

$$C_6H_6 + SO_2{<}^{OH}_{OH} + SO_2{<}^{C_6H_5}_{OH} + H_2O$$

Benzol + Schwefels. = Benzolsulfonsäure

$$2\,C_2H_5OH + SO_2{<}^{OH}_{OH} = SO_2{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 2\,H_2O$$

Schwefelsäure-Aethyläther

$$2\,C_6H_6 + SO_2{<}^{OH}_{OH} = SO_2{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + 2\,H_2O$$

Sulfobenzid

$$C_2H_5OH + NO_2OH + NO_2\,.\,OC_2H_5 + H_2O$$

Salpetersäure-Aethyläther

$$C_6H_6 + NO_2OH = NO_2\,.\,C_6H_5 + H_2O.$$

Nitrobenzol.

Der Unterschied zwischen den Sulfon- und Nitrokörpern einerseits und den mit ihnen isomeren zusammengesetzten Aethern der schwefligen und salpetrigen Säure andererseits:

$$O{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}{-}CH_3 \text{ isomer } O{=}N{-}O{-}CH_3, \text{ beide gleich } CH_3NO_2$$

Salpetrigsäure-Methyläther

$$O{=}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{<}^{OH}_{CH_3} \text{ isomer } O{=}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{<}^{OCH_3}_{H}, \text{ beide gleich } CH_4SO_3$$

Methylsulfonsäure — Schwefligsäure-Methyläther

ist zumeist ersichtlich aus den Producten, welche durch Reduction mittelst nascirenden Wasserstoffs aus ihnen entstehen. Dort, wo Schwefel und Stickstoff direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind (bei den Sulfon- und Nitrokörpern), bleiben diese beiden Elemente in ihrer Bindung mit dem Kohlenstoff, und der mit ihnen verbundene Sauerstoff wird nur durch Wasserstoff ersetzt:

$$O{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}{-}CH_3 \text{ giebt } H_2N\,.\,CH_3 + 2\,H_2O,$$

Methylamin

$$O{=}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{<}^{CH_3}_{OH} \text{ giebt } S{<}^{CH_3}_{H} + 3\,H_2O;$$

Methylmercaptan

während dort, wo die Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird (bei den zusammengesetzten Aethern), der Schwefel und der Stickstoff sich lostrennen, und an den Sauerstoff wieder Wasserstoff herantritt, also der Alkohol erzeugt wird:

$$O{=}N{-}O{-}CH_3 \text{ giebt } HOCH_3 + NH_3 + H_2O,$$

Methylalkohol

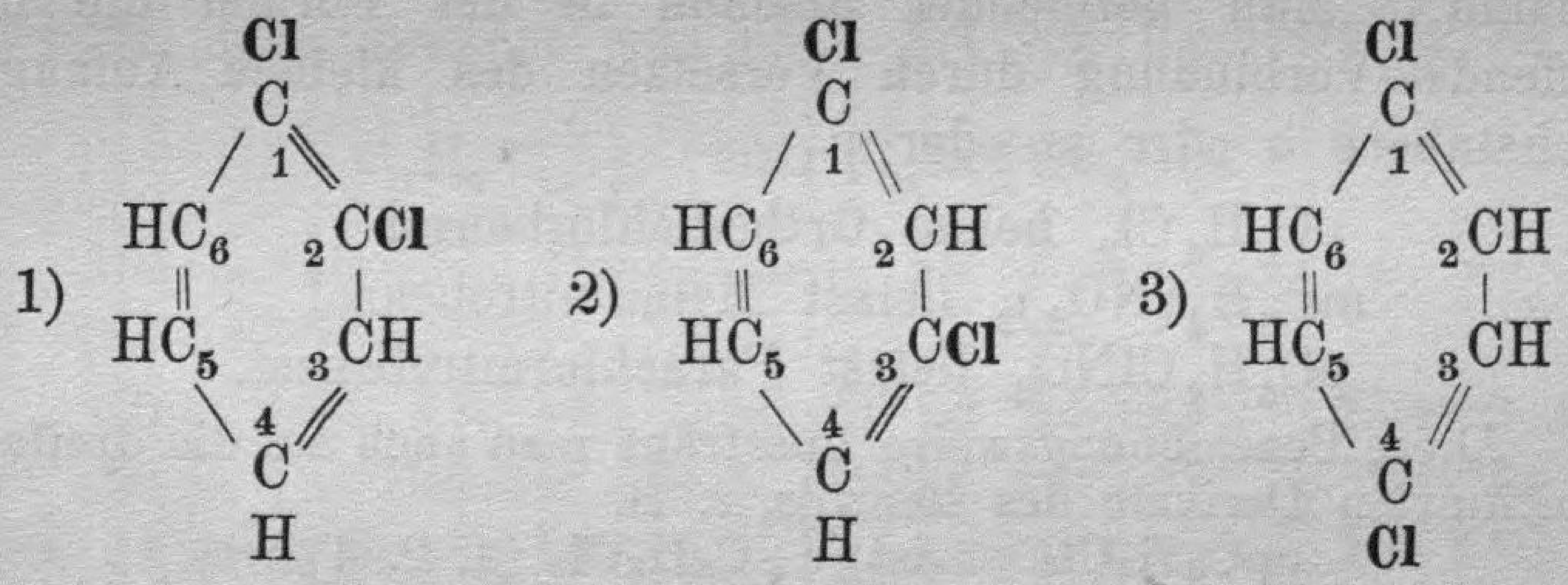
$$HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{-}OCH_3 \text{ giebt } HOCH_3 + H_2S + 2\,H_2O.$$

Methylalkohol

Manche Benzolderivate liefern auch mit salpetriger Säure (oder den Aethern derselben) Verbindungen, in welchen ein H des Benzolkernes durch den Rest der salpetrigen Säure, die Gruppe NO, ersetzt ist. Diese Verbindungen heissen Nitrosoverbindungen (s. S. 44). Durch Salpetersäure werden sie zu Nitroverbindungen oxydirt.

Es giebt also nur ein Chlorbenzol, nur ein Hydroxylbenzol, nur ein Amidobenzol, nur ein Nitrobenzol, eine Benzolsulfonsäure, ein Methylbenzol, ein Carboxylbenzol.

Anders ist schon das Verhältniss, wenn zwei H des Benzols durch zwei einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt sind. Hier hat die gegenseitige Stellung der beiden substituirenden Elemente grossen Einfluss auf die Natur des entstehenden Körpers. Nehmen wir den einfachsten Fall an, dass zwei Chlor in das Benzol für zwei H eingetreten sind, so haben wir die drei Fälle:



also: 1) CCl . CCl . CH . CH . CH . CH
2) CCl . CH . CCl . CH . CH . CH
3) CCl . CH . CH . CCl . CH . CH,

oder wenn wir das oberste C mit 1 bezeichnen und nach rechts zählen:

$$1)\ C_6H_4\begin{cases}1\,Cl\\2\,Cl'\end{cases}\qquad 2)\ C_6H_4\begin{cases}1\,Cl\\3\,Cl'\end{cases}\qquad 3)\ C_6H_4\begin{cases}1\,Cl\\4\,Cl'\end{cases}$$

ein vierter Körper ist nicht möglich, denn 1.5 ist gleich 1.3, weil die beiden Chlor durch ein H geschieden sind, und 1.6 ist gleich 1.2. Es sind folglich die beiden eintretenden Elemente oder Atomgruppen entweder 1) neben einander gelagert (1.2, 1.6), oder 2) durch ein H getrennt (1.3, 1.5), oder 3) durch zwei H getrennt, einander gegenübergestellt (1.4).

Folglich sind theoretisch möglich:

drei Dichlorbenzole,
drei Dihydroxylbenzole,
drei Diamidobenzole,
drei Chlorhydroxylbenzole,
drei Chloramidobenzole,
drei Amidonitrobenzole,
drei Dinitrobenzole u. s. w. u. s. w.

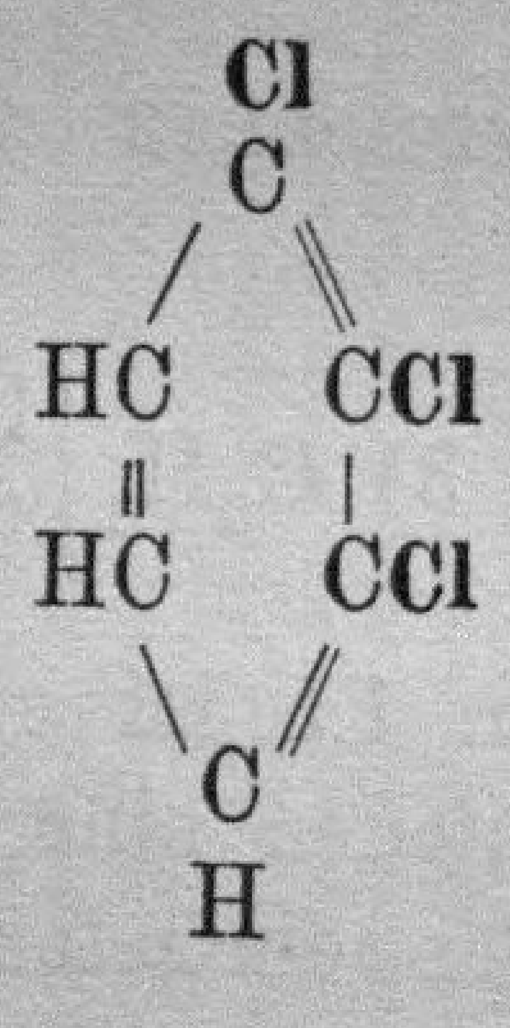
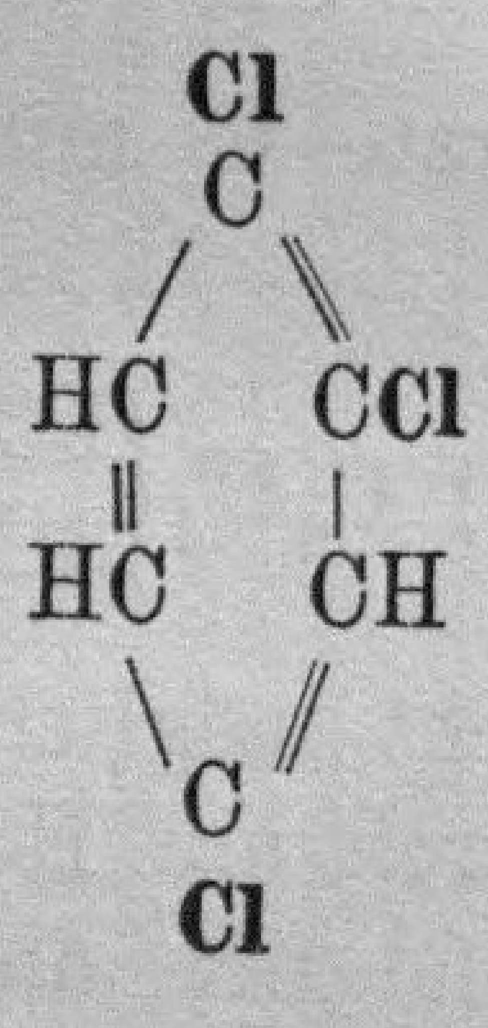
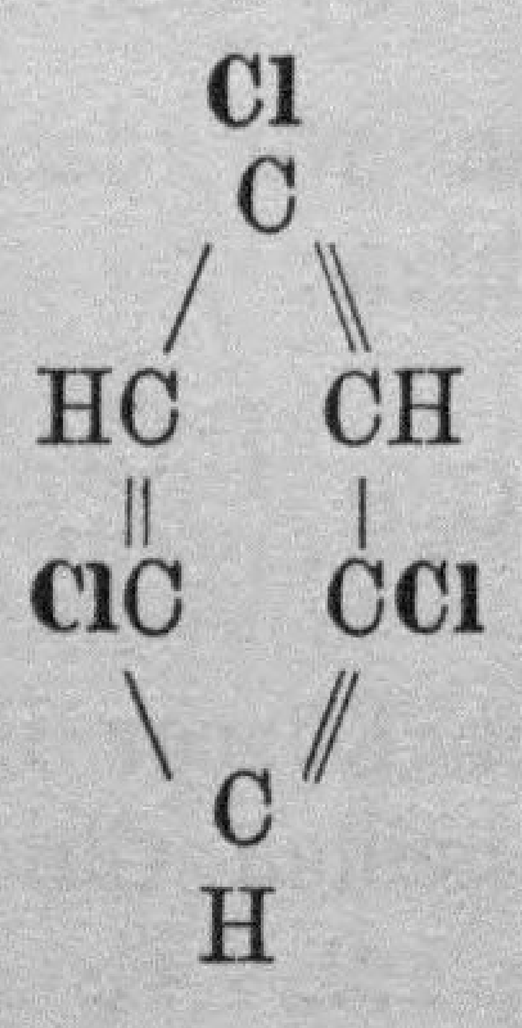
Da die zweifach substituirten Benzole am besten erforscht und meist alle drei theoretisch möglichen Isomeren bekannt sind, hat man diejenigen Stoffe, in welchen die substituirenden Gruppen benachbart sind (1.2 oder 1.6), Orthoverbindungen, diejenigen, in welchen dieselben durch ein H des Benzols getrennt sind (1.3 und 1.5), Metaverbindungen, und endlich die dritten, in denen die substituirenden Gruppen einander gegenübergestellt sind (1.4), Paraverbindungen genannt. Man bezeichnet alsdann in der Formel die betreffende Verbindung durch Vorsetzen des kleinen Anfangsbuchstabens o oder m oder p.

$oC_6H_4Cl_2$ heisst Orthodichlorbenzol
$mC_6H_4(NO_2)_2$ heisst Metadinitrobenzol
$pC_6H_4ClNO_2$ heisst Parachlornitrobenzol.

Diese Bezeichnungsweise überträgt man auch auf die dreifach substituirten Derivate des Benzols, z. B.

$opC_6H_3Cl_3$ ist $C_6H_3Cl_3$ (1. 2. 4).

In gleicher Weise existiren drei Isomere eines dreifach substituirten Benzols, wenn die drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Atomgruppen unter einander identisch sind:

also: 1) $C_6H_3\begin{cases}1\,Cl\\2\,Cl,\\3\,Cl\end{cases}$ 2) $C_6H_3\begin{cases}1\,Cl\\2\,Cl,\\4\,Cl\end{cases}$ 3) $C_6H_3\begin{cases}1\,Cl\\3\,Cl;\\5\,Cl\end{cases}$

(1. 2. 5) ist = (1. 2. 4) und (1. 2. 6) ist = (1. 2. 3). Statt des Chlors können wir jede andere einwerthige Atomgruppe nennen.

Treten aber verschiedene Atomgruppen für drei H in das Benzol ein, so wird die Zahl der Isomeren noch grösser. Bei zwei verschiedenen Elementen oder Atomgruppen ist z. B. die Zahl der Isomeren gleich sechs. Wir wollen sie jedoch nicht durchführen.

Bei vierfacher Substitution findet, sobald alle vier H durch dasselbe Element etc. vertreten sind, dieselbe Relation statt, wie bei zweifacher Substitution, bei Eintritt verschiedener Elemente etc. wird die Zahl der isomeren Verbindungen noch grösser als im vorigen Falle. Endlich ist, wenn nur ein H im Benzol unersetzt bleibt, also z. B. C_6HCl_5, wieder nur ein Körper möglich.

Ist im Benzol ein H (oder mehrere) durch CH_3 vertreten, so kann die Substitution von Cl z. B. sowohl im Benzol (im Kern) als im Methyl (in der Seitenkette) erfolgen, dann entsteht eine neue Art von Isomeren: z. B.

$$C_6H_4{<}^{Cl}_{CH_3} \quad \text{oder} \quad C_6H_5(CH_2Cl).$$

Die auffallenden Unterschiede bei diesen Isomeren werden wir später kennen lernen.

Eine neue Art von Isomerie ist folgende. Ebenso gut wie ein H des Benzols durch Methyl vertreten werden kann, kann es auch durch Aethyl C_2H_5 ersetzt werden, ein Aethylbenzol ist aber isomer jedem der drei Dimethylbenzole:

$$1)\ C_6H_4 . {}^{1\,CH_3;}_{2\,CH_3} \quad 2)\ C_6H_4 . {}^{1\,CH_3;}_{3\,CH_3} \quad 3)\ C_6H_4 . {}^{1\,CH_3;}_{4\,CH_3}$$

4) $C_6H_5 . C_2H_5$; alle vier C_8H_{10} zusammengesetzt.

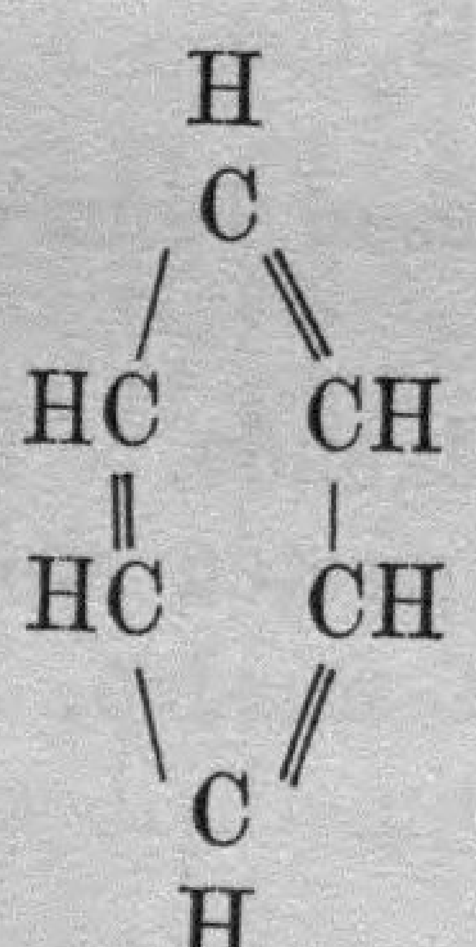
Benzol, C_6H_6. Fast alle organischen Körper liefern bei sehr hoher Temperatur (helle Rothgluth) Benzol. Es entsteht daher Benzol bei der Fabrication des Leuchtgases und ist im Steinkohlentheer enthalten, aus welchem es durch Destillation gewonnen wird. Es entsteht ferner, wenn seine Carboxylderivate mit einem Alkali gemischt der trockenen Destillation unterworfen werden. Diese Reaction ist ganz analog der Bildung des Grubengases aus Essigsäure:

$$CH_3{}^-COONa + NaHO = CH_4 + Na_2CO_3$$
essigsaures Natrium

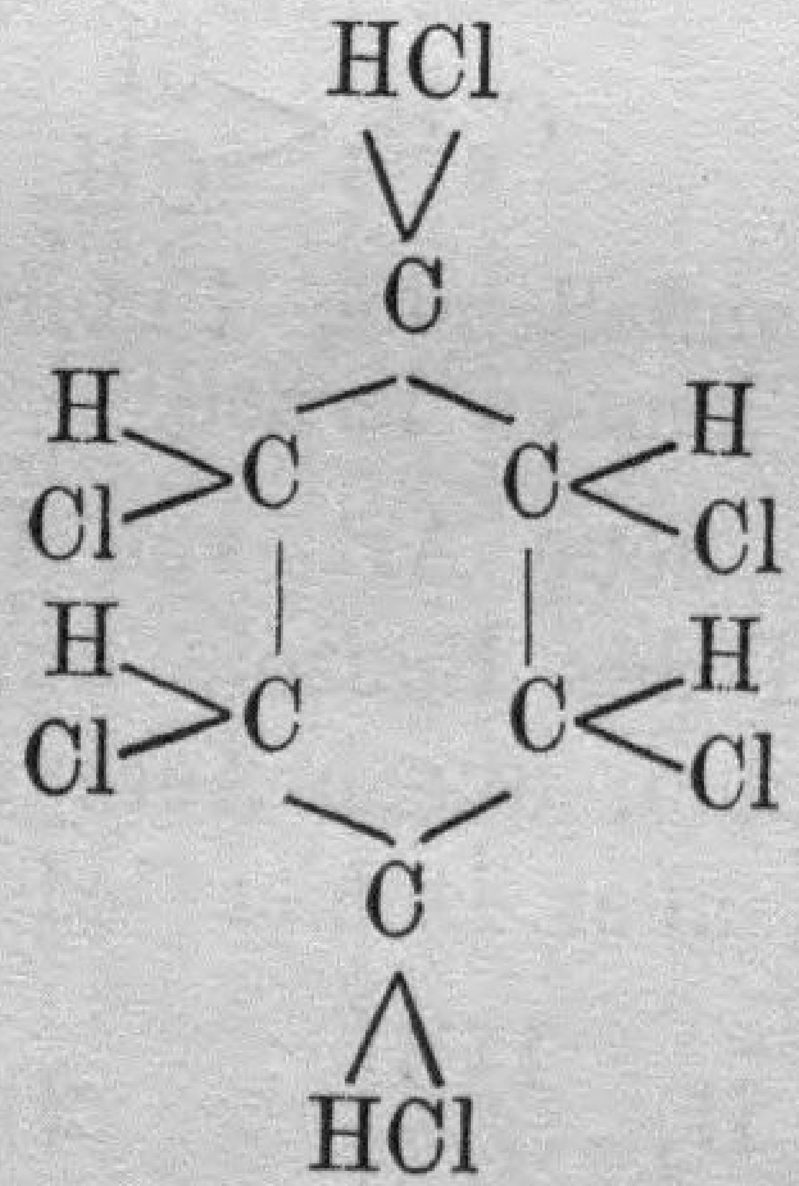
$$C_6H_5{}^-COONa + NaHO = C_6H_6 + Na_2CO_3.$$
benzoësaures Natrium

Das Benzol (früher auch Benzin genannt)*), ist eine bei 80.5° siedende, stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit mit eigenthümlich aromatischem Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0.88. Es ist leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender russender Flamme. Bei 0° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, welche bei 8° wieder schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze etc. In der Technik dient es vorzüglich als Ausgangspunkt zur Darstellung des Anilins und der aus diesem darstellbaren Farbstoffe. Leitet man Chlor durch Benzol, so addirt sich das Chlor zu demselben und man erhält $C_6H_6Cl_2$, $C_6H_6Cl_4$, und schliesslich $C_6H_6Cl_6$.

Es werden also nach einander alle doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome in einfache aufgelöst:



Benzol



Benzolhexachlorid.

Versetzt man aber das Benzol mit etwas Jod, oder mit Eisenchlorid, oder mit Molybdänpentachlorid, so wirkt das Chlor substituirend. Es wird nämlich (in ersterem Falle) zuerst Chlorjod JCl_3 gebildet, welches die Substitution veranlasst, im zweiten Falle giebt das Eisenchlorid oder das Molybdänpentachlorid einen Theil seines Chlors an das Benzol ab, wird aber stets durch das hineingeleitete Chlor regenerirt. So erhält man:

*) Unter Benzin versteht man jetzt gewöhnlich die leicht siedenden Antheile des Petroleums, namentlich den bei 70—100° siedenden Theil, also ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}, hauptsächlich C_6H_{14}, C_6H_{12}, C_7H_{14} etc.

Monochlorbenzol, C_6H_5Cl, wenn die Einwirkung des Chlors nicht zu lange gedauert hat. Dasselbe Chlorbenzol kann auch aus dem Hydroxylderivat des Benzols $C_6H_5(OH)$, dem Phenol, durch Phosphorchlorid erhalten werden:

$$3C_6H_5(OH) + PCl_3 = 3C_6H_5Cl + PH_3O_3.$$

Es ist eine farblose, bei 132⁰ siedende Flüssigkeit.

Das Chlorbenzol unterscheidet sich wie die meisten Chloride der aromatischen Körper wesentlich von den Chloriden der Fettkörper dadurch, dass das Chlor sehr fest gebunden ist, dass es nicht leicht ausgetauscht werden kann. Weder alkoholische Kalilauge, noch Silbersalze, noch Ammoniak bewirken eine Veränderung. Nur durch nascirenden Wasserstoff wird das Chlorbenzol in Benzol zurückverwandelt. Ein Gemenge von Chlorbenzol und Jodmethyl giebt mit Natrium behandelt Methylbenzol:

$$C_6H_5Cl + CH_3J + Na_2 = C_6H_5 . CH_3 + NaCl + NaJ.$$

Ebenso giebt Chlorbenzol allein, mit Natrium digerirt, dadurch, dass das Chlor durch den Benzolrest ersetzt wird, Diphenyl*):

$$C_6H_5Cl + C_6H_5Cl + Na_2 = C_6H_5 . C_6H_5 + 2NaCl.$$

Wir werden dieser Reaction oft begegnen.

Das Diphenyl. $C_6H_5 . C_6H_5$, ist eine in farblosen Blättchen krystallisirende, bei 70⁰ schmelzende, bei 254⁰ destillirende Substanz, die ihrerseits wieder Substitutionsproducte zu liefern im Stande ist.

Dichlorbenzole, $C_6H_4Cl_2$. Es sind alle drei von der Theorie vorausgesehenen Isomeren bekannt. Zwei von ihnen, hauptsächlich die Paraverbindung (1. 4), in geringerer Menge die Orthoverbindung (1. 2), entstehen bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart von Jod.

$oC_6H_4Cl_2$ siedet bei 179⁰, $mC_6H_4Cl_2$ bei 172⁰, $pC_6H_4Cl_2$ ist fest, schmilzt bei 54⁰ und siedet bei 173⁰.

Trichlorbenzole, $C_6H_3Cl_3$, ist ebenfalls in allen drei Modificationen bekannt.

Das eine (1. 2. 4) ist durch weitere Chloreinwirkung auf Benzol (es schmilzt bei 17⁰ und siedet bei 213⁰), das zweite (1. 3. 5) durch Zersetzung des Trichloranilins zu erhalten (es schmilzt bei 63⁰ und siedet bei 208⁰). Das dritte (1. 2. 3) schmilzt bei 53⁰ und siedet bei 218⁰.

*) Der Benzolrest C_6H_5 ist Phenyl genannt worden.

Tetrachlorbenzol, $C_6H_2Cl_4$. In drei Modificationen bekannt.

1) (1. 2. 4. 5) wie die vorigen darstellbar. Bei 138° schmelzende Krystalle, bei 246° siedend. 2) (1. 2. 4. 6) bei 51° schmelzende Nadeln, bei 246° siedend. 3) (1. 2. 3. 4) bei 46° schmelzende Krystalle und bei 254° siedend.

Pentachlorbenzol, C_6HCl_5. Bei 85° schmelzende Nadeln, bei 270° siedend.

Perchlorbenzol, C_6Cl_6, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Benzol, schmilzt bei 226°, siedet bei 332°.

Monobrombenzol, C_6H_5Br, entsteht, wenn man Brom mit Benzol längere Zeit (14 Tage) zusammen stehen lässt. Es ist eine bei 154° siedende Flüssigkeit. In höherer Temperatur bilden sich bromreichere Substitutionsproducte, die meist fest sind.

Alle drei Bibrombenzole sind bekannt, zwei von ihnen (1.2) (Sdp. 224°) und (1.3) Sdp. 219°) sind Flüssigkeiten, das dritte (1.4) eine feste, bei 89° schmelzende, bei 219° siedende Substanz.

Tribrombenzole, $C_6H_3Br_3$. 1) 1. 2. 4 schmilzt bei 44°, siedet bei 276°. 2) 1. 2. 3 schmilzt bei 87°; 3) 1. 3. 5 schmilzt bei 119°, siedet bei 278°.

Tetrabrombenzole, $C_6H_2Br_4$. 1) 1. 2. 3. 5 schmilzt bei 99°; 2) 1. 2. 4. 5 schmilzt bei 140°.

Pentabrombenzol, C_6HBr_5, schmilzt über 240°.

Hexabrombenzol, C_6Br_6, schmilzt über 300°.

Monojodbenzol, C_6H_5J, und die jodreicheren Substitutionsproducte bilden sich, wenn man Jod und Jodsäure zugleich auf Benzol einwirken lässt. C_6H_5J ist flüssig (Sdp. 185°), die anderen sind fest.

Es sind auch Chlorbrombenzole, C_6H_4ClBr., etc. bekannt.

Nitrobenzol, $C_6H_5.NO_2$. Setzt man Benzol zu rauchender Salpetersäure, so lange es sich löst, vermischt dann mit Wasser, so fällt ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel nieder, welches Nitrobenzol ist. Es hat einen angenehmen, bittermandelartigen Geruch (wird deswegen in der Parfumerie unter dem Namen Mirbanöl verwendet), siedet bei 205° und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Durch reducirende Mittel wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt, das Nitrobenzol verwandelt sich in Amidobenzol (Anilin):

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2 = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, entsteht, wenn Benzol zu einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gefügt wird.

Die Orthoverbindung schmilzt bei 118°, die Metaverbindung bei 90°, die Paraverbindung bei 172°.

Durch reducirende Mittel werden sie erst in Nitroamidobenzole (Nitroanilin), $C_6H_4.NO_2.NH_2$. dann in Diamidobenzole, $C_6H_5.(NH_2)_2$ übergeführt.

Substitutionsproducte, welche Chlor, Brom und die Nitrogruppe zugleich enthalten, sind in grosser Zahl bekannt.

Benzolsulfonsäure, $C_6H_5SO_3H$, wird durch Digeriren von Benzol mit concentrirter Schwefelsäure erhalten:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5.SO_3H + H_2O.$$

Sie bildet zerfliessliche Krystalle mit $1^1/_2$ H_2O, ist eine einbasische Säure und giebt mit Basen krystallisirende Salze. Durch Salpetersäure wird sie nitrirt (in Nitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4(NO_2)SO_3H$ übergeführt). Durch Phosphorchlorid wird sie in Benzolsulfonchlorid, $C_6H_5.SO_2Cl$ verwandelt, welches durch Ammoniak in Benzolsulfamid $C_6H_5.SO_2NH_2$, (bei 153° schmelzend) und durch Zinkstaub in benzolsulfinsaures Zink $(C_6H_5.SO_2)_2Zn$, durch Zink und Salzsäure in C_6H_5SH (Phenylsulfhydrat, den Mercaptanen der Fettreihe entsprechend) übergeführt wird.

In den Sulfonsäuren ist, wie oben S. 199 angeführt ist, der Schwefel in directer Bindung mit Kohlenstoff, daher erfolgt die Reduction in analoger Weise wie bei den Nitrokörpern:

$C_6H_5NO_2$ wird zu $C_6H_5.NH_2$ reducirt,
$C_6H_5SO_3H$ wird zu $C_6H_5.SH$ reducirt.

Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure bildet sich die Benzoldisulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$, welche zweibasisch ist.

Beim Erhitzen von Benzol mit Schwefelsäureanhydrid entsteht Sulfobenzid, Diphenylsulfon, $C_6H_5.SO_2.C_6H_5$, ein bei 128° schmelzender Körper, der keine Säure mehr ist, weil in ihm beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch die Gruppe C_6H_5 ersetzt sind.

Hydroxylbenzol, **Phenol, Carbolsäure,** *Acidum carbolicum*, $C_6H_5(OH)$. Das Phenol ist der Hauptbestandtheil

des schweren Steinkohlentheeröls und wird im Grossen daraus dargestellt.

Die zwischen 180°—200° siedenden Antheile des Steinkohlentheers werden mit Natronlauge geschüttelt, die alkalische Flüssigkeit, in welcher das Phenol gelöst ist, von den aufschwimmenden Oelen getrennt, mit Salzsäure angesäuert, und das jetzt wieder abgeschiedene Phenol von der Salzlösung abgehoben und durch Destillation gereinigt.

Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 42° schmelzen und bei 182° sieden. Es besitzt einen unangenehmen, lange haftenden Geruch und brennenden, ätzenden Geschmack. Sein spec. Gew. ist 1.065. An der Luft färbt es sich, wenn es nicht vollkommen rein ist, allmählich roth. Seine Krystallisation wird durch eine kleine Menge ihm anhaftenden Wassers verhindert. Es löst sich in 15 Theilen Wasser, ist sehr giftig und erzeugt, auf die Haut gebracht, Blasen. Eisenoxydlösungen werden durch Phenol intensiv violett gefärbt, und ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch Phenol im Sonnenlicht blau gefärbt. Mit Brom versetzt liefert es selbst in verdünnter wässriger Lösung eine weisse Fällung von Tribromphenol. Es wird gegenwärtig in der Medicin als Desinfectionsmittel angewendet.

Die Hydroxylderivate der aromatischen Reihe heissen Phenole, weil sie sich wesentlich von den Alkoholen der Fettkörper unterscheiden. Sie besitzen mehr säureähnliche Eigenschaften, verbinden sich leicht mit Metalloxyden zu salzähnlichen Verbindungen; das Phenol selbst löst sich z. B. in Natronlauge auf und bildet Natriumphenylat, C_6H_5ONa, es löst seinerseits Bleioxyd, um Bleiphenylat zu erzeugen $(C_6H_5O)_2Pb$. Tritt in den Benzolkern neben dem OH noch Cl, Br, J oder NO_2, so haben die entstehenden Producte völlig saure Eigenschaften, sind wahre Säuren.

Die Phenole tauschen bei Behandlung mit Phosphorchlorid oder Bromid ihr OH gegen Cl, Br etc. aus.

Sie oxydiren sich nicht zu Aldehyden und Säuren, da ja an demselben Kohlenstoff neben dem OH kein H mehr existirt.

Sie vereinigen sich mit Säureresten zu Verbindungen, welche den zusammengesetzten Aethern entsprechen. Durch

Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die Kohlenwasserstoffe über:

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

Es findet also dadurch eine Rückwärtssubstitution statt.

Das Phenol kann aus dem Benzol dargestellt werden 1) indem man das Benzol in Benzolsulfonsäure verwandelt $C_6H_5 . SO_3H$, und dieses mit Kali schmelzt:

$$C_6H_5 . SO_3H + 2 KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O;$$

2) indem man das Benzol in Nitrobenzol überführt, dieses in Amidobenzol, $C_6H_5NH_2$, das Amidobenzol in eine sogenannte Diazobenzolverbindung (s. später) und endlich die Diazobenzolverbindung durch Wasser zerlegt. Auf diesen beiden Wegen lassen sich die verschiedensten Hydroxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellen, wenn statt des Benzols selbst ein anderer aromatischer Kohlenwasserstoff oder irgend ein Derivat eines solchen angewendet wird.

Im Phenol können die Wasserstoffatome des Benzolkerns wie im Benzol selbst ausgetauscht werden.

Durch Einleiten von Chlor erhält man:

$C_6H_4Cl(OH)$, Monochlorphenol, (1.2 Sdp. 176°; 1.3 Sdp. 214°; 1.4 Sdp. 217°);
$C_6H_3Cl_2(OH)$, Dichlorphenol, (1.2.4 Schp. 43°, Sdp. 214°);
$C_6H_2Cl_3(OH)$, Trichlorphenol, (Schp. 68°, Sdp. 244°);
durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von Jod, also durch Chlorjod: $C_6Cl_5(OH)$ Perchlorphenol (Schp. 187°).

In gleicher Weise wirken Brom und Jod.

Durch Salpetersäure werden Nitroproducte des Phenols erzeugt, und zwar nur die drei ersten:

$C_6H_4(NO_2)(OH)$ Mononitrophenol (alle drei Modificationen bekannt),

$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ Dinitrophenol (4 Modificationen bekannt),

$C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ Trinitrophenol.

Nitrophenole $C_6H_4NO_2(OH)$: 1.2 bildet gelbe, bei 45° schmelzende Prismen, siedet bei 214°; 1.3 bildet farblose, bei 96° schmelzende Krystalle; 1.4 bildet farblose, bei 115° schmelzende Nadeln.

Dinitrophenole $C_6H_3(NO_2)_2OH$. α) bei 114° schmelzende Blättchen; β) bei 64° schmelzende Nadeln; γ) bei 104° schmelzende hellgelbe Nadeln; δ) farblose, bei 141° schmelzende Prismen.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$.

Die Pikrinsäure entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Körper (Indigo,

Perubalsam, Seide, Wolle), am leichtesten aus Phenol. Sie krystallisirt in blassgelben, glänzenden, geruchlosen und intensiv bitter schmeckenden Blättchen, ist in Wasser löslich, schmilzt bei 122^0 und verpufft bei raschem Erhitzen. Schwache Reductionsmittel (Schwefelammonium) verwandeln sie in Dinitroamidophenol (Pikraminsäure), stärkere Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) in Triamidophenol (Pikramin). Sie bildet mit Basen Salze.

Das pikrinsaure Kalium, $C_6H_2(NO_2)_3OK$ ist ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher beim Erhitzen oder durch Schlag heftig explodirt.

Die Pikrinsäure färbt Seide und Wolle gelb. Sie vereinigt sich mit vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu charakteristischen Verbindungen.

Mit Cyankalium erhitzt giebt die Pikrinsäure eine tief violettrothe Flüssigkeit. Es entsteht dabei nämlich das Kaliumsalz der Isopurpursäure, $C_8H_5N_5O_6$:

$$\underset{\text{Pikrinsäure}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + 3\,KCN + 3\,H_2O = \underset{\text{Isopurpursaures Kalium}}{C_8H_4KN_5O_6} + CO_2 + NH_3 + 2\,KHO$$

Es giebt auch Derivate des Phenols, welche Chlor oder Brom oder Jod und die Nitrogruppe zugleich enthalten:

z. B.: Monochlornitrophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$ etc.

Phenolmethyläther, Anisol, $C_6H_5{-}O{-}CH_3$ entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolkalium:

$$C_6H_5OK + CH_3J = C_6H_5O\,.\,CH_3 + KJ,$$

oder durch Destillation von Phenolkalium mit methylschwefelsaurem Kalium:

$$C_6H_5OK + CH_3\,.\,KSO_4 = C_6H_5O\,.\,CH_3 + K_2SO_4;$$

in beiden Reactionen analog der Entstehung gewöhnlicher Aether der Fettkörper. Es ist eine farblose, angenehm riechende, bei 152^0 siedende und in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor, Brom, Jod wird der Benzolkern chlorirt etc., durch Salpetersäure nitrirt. Man kennt Mono-, Di- und Tribromanisol, Mono-, Di- Trinitroanisol.

Phenoläthyläther, Phenetol, $C_6H_5.O.C_2H_5$, in analoger Weise dargestellt, siedet bei 172^0.

Endlich ist der Phenyläther selbst $C_6H_5{-}O{-}C_6H_5$

zu erwähnen, der durch trockene Destillation des benzoësauren Kupfers dargestellt wird. Er ist eine angenehm riechende, bei 28⁰ schmelzende und bei 253⁰ siedende feste Masse.

Phenolsulfonsäure, $C_6H_4<^{SO_3H}_{OH}$. Beim Vermischen von Phenol mit concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Phenolsulfonsäuren (1.2 und 1.4), beide einbasische Säuren, welche gut krystallisirende Salze bilden.

Von den Salzen erwähnen wir das Phenolsulfonsaure Zink, *Zincum sulfophenylicum*, $(C_6H_5SO_4)_2Zn + 7H_2O$, durch Auflösen von Zinkoxyd in der Säure zu erhalten, krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und dient als Aetz- und Desinfectionsmittel.

Erwärmt man Phenol mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich Phenoldisulfonsäure, $C_6H_3(SO_3H)_2(OH)$, welche zweibasisch ist.

Digerirt man Phenol mit Phosphorpentasulfid, so erhält man

Phenolsulfhydrat, C_6H_5SH:

$$5C_6H_5OH + P_2S_5 = 5C_6H_5SH + P_2O_5.$$

Es ist ein farbloses, widerlich riechendes, bei 166⁰ siedendes Oel, welches auch indirect durch Reduction der Benzolsulfonsäure erhalten werden kann. Es ist in Wasser unlöslich. Durch den Sauerstoff der Luft geht es in Benzolbisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ über:

$$2C_6H_5(SH) + O = (C_6H_5)_2S_2 + H_2O.$$

Auch das Benzolsulfid, $(C_6H_5)_2S$, ist bekannt.

Alle drei Dihydroxylderivate des Benzols sind bekannt, sie heissen: Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon.

Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, (Orthoverbindung), wird aus dem Catechin durch schnelle Erhitzung desselben dargestellt. Es bildet quadratische Säulen, die bei 104⁰ schmelzen und bei 245⁰ sieden. Durch Eisenchlorid wird seine wässerige Lösung grün gefärbt.

Ein Monomethyläther des Brenzcatechins, das Guajacol, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ wird bei der trockenen Destillation des Guajac-

harzes erhalten und findet sich auch im Buchenholztheerkreosot. Es ist eine farblose, bei 200° siedende Flüssigkeit.

Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$, (Metaverbindung), gewinnt man durch Schmelzen von benzoldisulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydrat. Es krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 118° und siedet bei 276.5°. An der Luft wird es roth. Durch Eisenchloridlösung wird es tief violett gefärbt.

Wie vom Phenol die Pikrinsäure, so leitet sich vom Resorcin ein Trinitroderivat ab, das

Trinitroresorcin, Styphninsäure, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, welches ausser durch Nitrirung des Resorcins auch durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf manche Harze (Galbanum, Ammoniakgummi) erhalten werden kann. Es krystallisirt in gelben, bei 176° schmelzenden Prismen, ist in Wasser schwer löslich, verpufft beim schnellen Erhitzen und verhält sich wie eine starke zweibasische Säure. Es wird als gelber Farbstoff benutzt.

Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, (Paraverbindung). Es wird aus dem Chinon $C_6H_4O_2$ durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid dargestellt:

$$C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2.$$

Es bildet in Wasser lösliche, bei 169° schmelzende, rhombische Säulen und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Durch den Sauerstoff der Luft und durch alle Oxydationsmittel geht es in Chinon über.

Chinon, $C_6H_4O_2$, entsteht aus dem Hydrochinon durch Oxydation, auch aus allen den Körpern, aus welchen Hydrochinon entsteht. Man stellt es durch Oxydation des Anilins mit Chromsäure dar. Es bildet goldgelbe, bei 116° schmelzende Krystalle, besitzt einen durchdringenden zu Thränen reizenden Geruch, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist giftig und färbt die Haut braun. Durch Oxydationsmittel wird es vollständig zerstört (es entsteht Oxalsäure). Durch Reductionsmittel wird es in Hydrochinon übergeführt.

Durch Chlor wird das Chinon in gechlorte Producte verwandelt. Man kennt:

Monochlorchinon,	$C_6H_3ClO_2$,
Dichlorchinon,	$C_6H_2Cl_2O_2$,
Trichlorchinon,	$C_6HCl_3O_2$,
Tetrachlorchinon,	$C_6Cl_4O_2$.

Das Tetrachlorchinon oder Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, entsteht aus den verschiedensten aromatischen Verbindungen beim Behandeln mit Kaliumchlorat, $KClO_3$. Es wird gewöhnlich aus Phenol dargestellt, bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Schuppen, die erst in sehr hoher Temperatur schmelzen. Durch schweflige Säure kann man alle gechlorten Chinone in gechlorte Hydrochinone verwandeln.

Im Chloranil können 2 Cl durch Hydroxyle und durch Amide ersetzt werden.

Chloranilsäure, $C_6Cl_2(OH)_2O_2$ oder $C_6H_2Cl_2O_4$. Sie entsteht, wenn Chloranil mit Kalilauge erwärmt wird:

$$C_6Cl_4O_2 + 2KHO = C_6Cl_2(OH)_2O_2 + 2KCl.$$

Die Chloranilsäure bildet rothe Krystalle und ist zweibasisch.

Chloranilamid, $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$ oder $C_6H_4Cl_2N_2O_2$, entsteht, wenn alkoholisches Ammoniak auf Chloranil einwirkt:

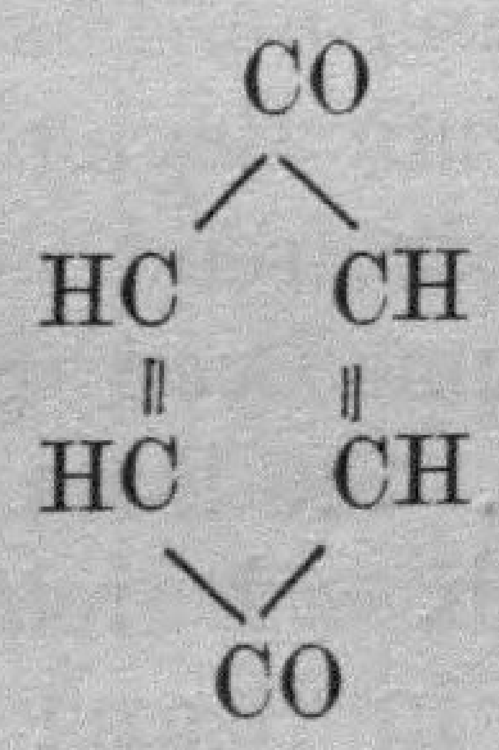
$$C_6Cl_4O_2 + 4NH_3 = C_6Cl_2(NH_2)_2O_2 + 2NH_4Cl.$$

Rothbraune Nadeln, die, mit Kali behandelt, Ammoniak und Chloranilsäure liefern.

Auch Bromsubstitutionsproducte des Chinons sind dargestellt worden, sie gleichen den gechlorten Chinonen.

Chinon vereinigt sich auch mit Hydrochinon zu einem Zwischenproduct: grünes Hydrochinon oder Chinhydron, $C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$. Es bildet glänzend grüne Nadeln und kann sowohl in Chinon als auch in Hydrochinon übergeführt werden.

Das Chinon ist der erste Repräsentant einer der aromatischen Reihe eigenthümlichen Körperklasse. In derselben sind die beiden Sauerstoffatome mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, so dass die Chinone gleichsam als Doppelketone erscheinen:



und demnach in ihrem Verhalten den Ketonen (vergl. S. 114) analog sind. So werden sie leicht durch reducirende Stoffe unter Anlagerung von Wasserstoff in Hydrochinone, also in doppelwerthige Phenole, übergeführt, andererseits sind sie

weiterer Oxydation, jedoch nur unter Spaltung des Molecüls, fähig. Ferner tauschen sie wie die Ketone bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein oder beide Sauerstoffatome gegen die Gruppe NOH, die Oximidogruppe aus. Mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure vereinigen sie sich zu gechlorten und gebromten Hydrochinonen, z. B. $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$.

Sie entstehen bei der Oxydation derjenigen zweifach substituirten Derivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, bei welchen die substituirenden Radicale in der Parastellung sich befinden, z. B. das gewöhnliche Chinon aus p.-Dihydroxylbenzol, p.-Diamidobenzol, p.-Amidophenol. Endlich vereinigen sich die meist gelb gefärbten Chinone mit den farblosen Hydrochinonen zu tiefgefärbten, wegen ihrer Schwerlöslichkeit sofort sich ausscheidenden Verbindungen, den sog. Chinhydronen:

$$C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2 = C_{12}H_{10}O_4.$$

Die drei Trihydroxylderivate des Benzols sind Pyrogallussäure, Phloroglucin und Oxyhydrochinon.

Pyrogallussäure oder Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$ oder $C_6H_6O_3$, entsteht durch Erhitzen von Gallussäure:

$$C_6H_2(OH)_3 . COOH = C_6H_3(OH)_3 + CO_2,$$

und bildet weisse, glänzende Blättchen von bitterem Geschmack, welche bei 115° schmelzen. Sie hat keine eigentlich sauren Eigenschaften, doch verbindet sie sich als Phenol mit Metallen zu salzartigen Verbindungen. Sie ist leicht in Wasser löslich, ihre wässerige Lösung absorbirt, namentlich wenn Alkali zugegen ist, mit Begierde den Sauerstoff der Luft. Sie wirkt daher stark reducirend. Die Endproducte, welche aus ihr bei der Aufnahme von Sauerstoff entstehen, sind Oxalsäure und Essigsäure. Sie färbt Eisenoxydulsalze schwarzblau, Eisenoxydsalze roth. Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht die Pyrogallussäure in Benzol über:

$$C_6H_3(OH)_3 + 3Zn = C_6H_6 + 3ZnO.$$

Ihre mit Kalilauge versetzte Lösung wird benutzt, um aus Gasgemengen den Sauerstoff zu entfernen (eudiometrische Analyse). Sie findet in der Photographie Anwendung.

Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, als Spaltungsproduct aus complicirt zusammengesetzten Körpern erhalten, entsteht beim Schmelzen von Phenol mit Natriumhydrat. Es bildet grosse, farblose, süss schmeckende Krystalle, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, schmilzt bei 210° und reducirt alkalische Kupferlösung wie Traubenzucker. Es sind Brom- und Nitrosubstitutionsproducte von ihm bekannt.

Oxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)_3$, entsteht in geringer Menge beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natriumhydrat und bildet bei 133° schmelzende Krystalle.

Die Stellung der drei Hydroxyle ist wahrscheinlich beim Pyrogallol 1.2.3; beim Phloroglucin 1.3.5; beim Oxyhydrochinon 1.2.4.

Von weiteren Hydroxylderivaten des Benzols ist namentlich das Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$ zu erwähnen, dessen Kaliumsalz $C_6K_6O_6$ bei der Darstellung des Kaliums aus Kaliumcarbonat und Kohle entsteht. Durch Oxydation kann das Hexaoxybenzol in die Verbindungen $C_6(OH)_4O_2$ und $C_6(OH)_2O_4$, schliesslich in $C_6O_6 + 8H_2O$, d. h. in Chinone übergeführt werden.

Unter den Amidoderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe nimmt das Amidobenzol den ersten Rang ein, theils weil aus ihm eine ausserordentlich grosse Anzahl von neuen Stoffen dargestellt worden ist, namentlich aber, weil es das Material zur Erzeugung einer Reihe gewerblich sehr wichtiger Farbstoffe liefert.

Amidobenzol, **Anilin,** $C_6H_5.NH_2$ oder C_6H_7N. Das Anilin entsteht, wie alle Amidoderivate der aromatischen Reihe, durch Reduction des entsprechenden Nitrokörpers. Die Reductionsmittel, deren man sich zur Amidirung der Nitrokörper im Allgemeinen, also auch des Nitrobenzols bedient, sind: alkoholisches Schwefelammonium, wobei der Schwefelwasserstoff die reducirende Substanz ist und Bildung von freiem Schwefel stattfindet, dann Zink und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinn und Salzsäure, Eisenfeilspähne und Essigsäure, Zinkstaub und Wasser, endlich Eisenvitriol und Natronlauge.

Das Anilin entsteht aus sehr vielen aromatischen Körpern, z. B. aus Indigo bei der trockenen Destillation, ferner beim Glühen von Knochen und Steinkohlen (es findet sich daher im Steinkohlentheer). Im Grossen wird es stets aus Nitrobenzol durch Reduction (Eisenfeile und Essigsäure oder Zinkstaub und Wasser) dargestellt:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5 . NH_2 + 2H_2O.$$

Das Anilin kann nicht (wie das Aethylamin aus Aethylchlorid) aus Monochlorbenzol durch Digestion desselben mit alkoholischem Ammoniak erhalten werden.

Es ist eine schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, etwas schwerer als Wasser (spec. Gew. 1.02), die bei 185° siedet. Bei längerem Stehen färbt es sich durch Einwirkung von Luft und Licht braun.

Die geringsten Spuren von Anilin werden dadurch erkannt, dass sie mit Chlorkalk eine tiefviolette Färbung, die schnell in schmutzigroth übergeht, erzeugen.

(Die Anilinfarben werden später besprochen werden.)

Das Anilin hat basische Eigenschaften, verbindet sich also mit Säuren zu Salzen, von welchen das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Anilin zu erwähnen sind. Es verbindet sich ferner mit manchen Salzen zu eigenthümlichen Verbindungen, z. B. $ZnCl_2 . 2C_6H_7N$.

Vom Anilin giebt es drei verschiedene Arten von Abkömmlingen, je nachdem der Wasserstoff des Benzolkerns durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird, oder der Wasserstoff des Amids, oder endlich die Substitution sowohl im Benzolkern wie im Amid stattgefunden hat.

Durch Chlor, Brom, Jod werden Chlor-, Brom- und Jodderivate des Anilins, durch concentrirte Schwefelsäure Sulfonsäuren, durch Salpetersäure Nitroderivate erzeugt, bei denen die Substituirung im Benzolkern erfolgt.

Durch die Chloride etc. der Fettkörper entstehen Derivate des Anilins, in welchen der Amidwasserstoff vertreten ist.

Digerirt man Anilin mit Jodmethyl, Jodäthyl etc., so erhält man Methylanilin, Dimethylanilin, Aethylanilin, Diäthylanilin (secundäre und tertiäre Aniline):

$$C_6H_5 . NH_2 + CH_3J = C_6H_5 . NH(CH_3) . HJ$$

$$C_6H_5 . NH(CH_3) + CH_3J = C_6H_5 . N(CH_3)_2 . HJ ;$$

auch die Ammoniumverbindungen $C_6H_5.N.(CH_3)_3J$ und $C_6H_5.N.(CH_3)_3OH$ sind bekannt.

Statt des Jodmethyls, Jodäthyls etc. kann man sich auch der Alkohole bedienen, welche bei hoher Temperatur mit dem salzsauren Anilin chlorwasserstoffsaures Methylanilin, Dimethylanilin, Aethylanilin, Diäthylanilin etc. erzeugen.

$$C_6H_5.NH_2.HCl + CH_3OH = C_6H_5NH(CH_3).HCl + H_2O$$
$$C_6H_5.NH_2.HCl + 2CH_3OH = C_6H_5N(CH_3)_2.HCl + 2H_2O.$$

Alle Aniline, in welchen ein oder beide Amidowasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste vertreten sind, sind dem Anilin ähnliche Flüssigkeiten, welche, da sie basischen Charakter besitzen, mit Säuren krystallisirende Salze bilden.

Werden diese secundären und tertiären Aniline längere Zeit in geschlossenen Gefässen auf 300° erhitzt, so verwandeln sie sich in primäre Basen, indem das Methyl der Amidogruppe mit einem Wasserstoff des Benzolkerns den Platz tauscht:

$$\underset{\text{Methylanilin}}{C_6H_5NHCH_3} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Toluidin}}{C_6H_4(CH_3)NH_2}$$
$$\underset{\text{Dimethylanilin}}{C_6H_5N(CH_3)_2} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Xylidin.}}{C_6H_3(CH_3)_2NH_2}$$

Durch diese Reaction ist es gelungen, im Anilin nach und nach allen Wasserstoff des Benzolkerns durch Kohlenwasserstoffreste zu ersetzen.

Ebenso wie die beiden H des Amids im Anilin nach einander durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden können, können sie auch durch zweiwerthige Reste ausgetauscht werden, nur dass je 2 H in zwei Anilinmolecülen oder in einem durch eine zweiwerthige Gruppe vertreten werden, so z. B. entstehen:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5.NH)\\(C_6H_5.NH)\end{matrix}\right> C_2H_4 \text{ oder } \begin{matrix}CH_2-NH-C_6H_5\\|\\CH_2-NH-C_6H_5\end{matrix} \quad \text{Aethylendiphenyldiamin,}$$

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\right\} N_2 \text{ oder } \begin{matrix}CH_2-N(C_6H_5)-CH_2\\| \qquad\qquad |\\CH_2-N(C_6H_5)-CH_2\end{matrix} \quad \text{Diäthylendiphenyldiamin und}$$

$$C_6H_5.N.(C_2H_4) \text{ oder } \left.\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right> N-C_6H_5 \quad \text{Aethylenphenylamin.}$$

Im ersten Falle sind zwei H in zwei Anilinmolecülen durch ein Aethylen, im zweiten vier H in zwei Anilinmolecülen durch zwei Aethylen, im dritten zwei H in einem Anilinmolecüle durch ein Aethylen vertreten. Sie entstehen alle durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin.

Auch die mit dem Aethylen $CH_2{=}CH_2$ isomere Gruppe $CH_3{-}CH{=}$ „Aethyliden“ hat man in das Anilin eingeführt und Körper wie:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } CH_3{-}CH{<}\begin{matrix}NH.C_6H_5\\ NH.C_6H_5\end{matrix}$$ Aethylidendiphenyldiamin,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_2H_4)_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } CH_3{-}CH{<}\begin{matrix}N(C_6H_5)\\ N(C_6H_5)\end{matrix}{>}CH{-}CH_3$$

Diäthylidendiphenyldiamin, erhalten, welche durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilin entstehen. Die Isomerie beider Reihen tritt durch die Structurformeln klar hervor. In dem einen Falle (bei den Aethylenverbindungen) ist jeder der beiden Kohlenstoffe des C_2H_4 mit N verbunden, im anderen Falle nur der eine von beiden mit zwei N.

Ferner kann man auch dreiwerthige Kohlenwasserstoffreste in das Anilin einführen, z. B. $CH{\equiv}$ durch Einwirkung des Chloroforms auf Anilin. Hierbei müssen wenigstens zwei Anilinmolecüle in Action treten. So hat man:

$$\left.\begin{matrix}CH\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } CH{\lessgtr}\begin{matrix}N{-}C_6H_5\\ NH{-}C_6H_5\end{matrix}$$ Methenyldiphenyldiamin,

Diphenylformamidin, erhalten. Ebenso ist

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } CH_3{-}C{\lessgtr}\begin{matrix}N{-}C_6H_5\\ NH{-}C_6H_5\end{matrix}$$ Aethenyldiphenyldiamin,

Diphenylacetamidin etc. bekannt. Alle diese Körper besitzen die Fähigkeit, je nachdem ein oder zwei Anilinreste in ihnen enthalten sind, sich mit einem oder mit zwei Molecülen Säure zu Salzen zu vereinigen.

Endlich hat man den Amidowasserstoff durch Säurereste ersetzt; diese Körper heissen Anilide:

Formanilid, $C_6H_5 . NH(CHO)$; CHO ist der einwerthige Rest der Ameisensäure.

Es wird durch Erhitzen von Ameisensäure mit Anilin dargestellt:

$$C_6H_5NH_2 + CH_2O_2 = C_6H_5NH(CHO) + H_2O.$$

Acetanilid, $C_6H_5NH(C_2H_3O)$, erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilin, oder durch Kochen von Anilin mit Eisessig, schmilzt bei 112° und siedet bei 295°.

Ferner kann der Amidwasserstoff des Anilins durch einen zweiwerthigen Säurerest einer zweibasischen Säure ersetzt werden, z. B. durch CO (der Rest der Kohlensäure)

$$\begin{matrix}C_6H_5NH\\ C_6H_5NH\end{matrix}{>}CO$$ Carbanilid, Diphenylharnstoff,

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ NH_2 \end{matrix} > CO$$ Carbanilamid, Monophenylharnstoff.

Beide sind Harnstoffe, in denen ein oder zwei H durch den Benzolrest vertreten sind. Denn, wie bereits oben S. 51 auseinandergesetzt worden ist, können ein oder zwei Wasserstoffatome im Harnstoff durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden, z. B.:

$$CO < \begin{matrix} NHC_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$$ Aethylharnstoff,

$$CO < \begin{matrix} NH(C_2H_5) \\ NH(C_2H_5) \end{matrix}$$ Diäthylharnstoff.

Also ist

$$CO < \begin{matrix} NH(C_6H_5) \\ NH_2 \end{matrix}$$ (Carbanilamid) Phenylharnstoff,

$$CO < \begin{matrix} NH(C_6H_5) \\ NH(C_6H_5) \end{matrix}$$ (Carbanilid) Diphenylharnstoff.

Ihnen entsprechen, von der hypothetischen Sulfokohlensäure: $CS < \begin{matrix} SH \\ SH \end{matrix}$ durch Vertretung der SH durch NHC_6H_5, den Anilinrest, oder auch vom geschwefelten Harnstoff: $CS < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ durch Vertretung des Wasserstoffs sich herleitend:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix} > CS$$ Sulfocarbanilid, Diphenylthioharnstoff,

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ NH_2 \end{matrix} > CS$$ Sulfocarbanilamid, Phenylthioharnstoff.

Ferner solche, bei denen der zweiwerthige Säurerest beide Amidwasserstoffe in einem Anilin ersetzt:

$C_6H_5.N.CO$ Carbanil,
$C_6H_5.N.CS$ Sulfocarbanil.

Diese beiden Körper sind aber nichts anderes, als der Isocyansäureäther des Phenyls und das Senföl des Phenyls:

$CO.N.CH_3$ Isocyansäure-Methyläther,
$CO.N.C_6H_5$ Isocyansäure-Phenyläther,
$CS.N.CH_3$ Methylsenföl,
$CS.N.C_6H_5$ Phenylsenföl.

Endlich kann auch der einwerthige Rest einer zweibasischen Säure ein Atom des Amidwasserstoffs ersetzen.

$$CO < \begin{matrix} NH(C_6H_5) \\ OH \end{matrix}$$ Carbanilsäure.

Wir werden noch viele ähnliche Anilide kennen lernen. Sie entstehen alle beim Erhitzen der entsprechenden Anilin-

salze durch Austritt der Elemente des Wassers oder des Schwefelwasserstoffs:

$$\underset{\text{Essigsaures Anilin}}{C_6H_5NH_2 . C_2H_4O_2} = \underset{\text{Acetanilid.}}{C_6H_5NH . (C_2H_3O)} + H_2O.$$

Jedoch können diese Anilide durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Anilinsalze übergehen. Bei einigen derselben sind besondere Darstellungsmethoden bekannt, die wir bei jedem derselben erwähnen werden.

Carbanilid (Diphenylharnstoff) $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Schp. 235°) und Carbanilamid (Monophenylharnstoff): $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ (Schp. 144°) entstehen, wenn Anilin mit Harnstoff erhitzt wird:

$$2C_6H_5 . NH_2 + CO(NH_2)_2 = CO(NHC_6H_5)_2 + 2NH_3,$$
$$C_6H_5 . NH_2 + CO(NH_2)_2 = CO(NH_2)(NHC_6H_5) + NH_3,$$

oder wenn Kaliumcyanat mit schwefelsaurem Anilin gekocht wird.

Nach letzterer Reaction bilden sich also die beiden substituirten Harnstoffe in derselben Weise, wie der Harnstoff selbst. Dieser entsteht bekanntlich beim Kochen von Kaliumcyanat mit Ammoniumsulfat (s. S. 50). Wird das Ammoniumsulfat mit dem Anilinsulfat vertauscht, d. h. mit dem phenylirten Ammoniumsulfat, so entsteht der phenylirte Harnstoff.

Beide sind in Nadeln krystallisirende feste Körper.

Das Carbanil (Isocyansäurephenyläther), $CONC_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diphenylharnstoff: $COCl_2 + C_6H_5NH.CO.NHC_6H_5 = 2HCl + 2C_6H_5N.CO$. Es ist eine bei 163° siedende, heftig riechende Flüssigkeit. Mit Ammoniak und Aminbasen vereinigt es sich sofort zu substituirten Harnstoffen, z. B.

$$C_6H_5N.CO + NH_3 = C_6H_5NH.CO.NH_2 \text{ Monophenylharnstoff}$$
$$C_6H_5N.CO + CH_3NH_2 = C_6H_5NH.CO.NHCH_3 \text{ Methylphenylharnstoff.}$$

Sulfocarbanilid, $CS(NHC_6H_5)_2$, entsteht beim Digeriren von Anilin mit Schwefelkohlenstoff:

$$CS_2 + 2C_6H_5NH_2 = CS(NHC_6H_5)_2 + H_2S.$$

Es ist ein in Blättern krystallisirender, bei 144° schmel-

zender Körper, welcher mit Quecksilberoxyd digerirt den Schwefel gegen Sauerstoff austauscht und Carbanilid bildet, mit concentrirter Salzsäure erhitzt Sulfocarbanil liefert:

$$CS(NHC_6H_5)_2 + HCl = CS . NC_6H_5 + C_6H_5NH_2HCl.$$

Mit Ammoniak und Bleioxyd digerirt wird der Schwefel des Sulfocarbanilids durch die Gruppe NH ersetzt, es wird also ein substituirtes Guanidin erzeugt:

$C(NH)(NHC_6H_5)_2$ Diphenylguanidin (Schp. 147°).

Wird das Sulfocarbanilid dagegen mit Anilin und Bleioxyd digerirt, so wird der Schwefel durch die zweiwerthige Gruppe $C_6H_5-N=$ ausgetauscht, also $C(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2$, Triphenylguanidin (Schp. 143°) gebildet.

Sulfocarbanil oder Phenylsenföl, C_6H_5NCS, ist eine farblose, dem Senföl ähnlich riechende, bei 222° siedende Flüssigkeit, die auch in ihren Reactionen sich den Senfölen analog verhält.

In gleicher Weise sind Anilide bekannt, welche die Reste der Oxalsäure, der Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure etc. enthalten.

Endlich kann der Amidwasserstoff durch den Benzolrest selbst vertreten sein. So erhält man beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, welches bei 54° schmilzt, bei 310° siedet und basische Eigenschaften besitzt, sich also mit Säuren zu Salzen vereinigt. Auch das Triphenylamin, $(C_6H_5)_3N$, bei 127° schmelzend, ist bekannt.

Dem Wasserstoff des Benzolkerns im Anilin kann natürlich mit Leichtigkeit jedes Element und jede Atomgruppe substituirt werden, welche in das Benzol selbst eintreten. Wir stehen hier wieder stets mehreren Isomeren gegenüber, je nachdem die substituirenden Atome oder Gruppen neben das Amid sich lagern, oder durch ein H, oder durch zwei H davon getrennt sind.

So kennt man Chlor-, Brom-, Jod-, Nitraniline, Anilinsulfonsäure, dann Di- und Trichlor- (resp. -brom-, -jod- etc.) Aniline, meist in mehreren Modificationen.

In diesen substituirten Anilinen kann der Wasserstoff des Amids auch noch ausgetauscht werden, z. B. Chloracetanilid etc.

Wenn im Benzol zwei H durch die Amidogruppen ersetzt sind, so sind ebenfalls drei isomere Verbindungen möglich, welche unter dem Namen

Diamidobenzol oder Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, bekannt sind.

α) 1.2 schmilzt bei 102°, siedet bei 252°; β) 1.3 schmilzt bei 63°, siedet bei 287°; γ) 1.4 schmilzt bei 147°, siedet bei 267°.

Die Orthodiamidoderivate der Kohlenwasserstoffe bilden beim Erhitzen mit organischen Säuren unter Wasserabspaltung die Amidine, beim Erhitzen mit Aldehyden Aldehydine, z. B.

$C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3.COOH = C_6H_4{<}{}^{N}_{NH}{>}C.CH_3$, Aethenylphenylenamidin; $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CH_3.CHO = C_6H_4{<}{}^{N}_{N}{>}(CH.CH_3)_2$, Phenylenaldehydin.

Triamidobenzol, $C_6H_3(NH_2)_3$, durch Reduction von Dinitranilin erhalten, schmilzt bei 103°, siedet bei 330°.

Zwischen dem Nitrobenzol und dem Amidobenzol steht eine Reihe von Körpern, die sowohl durch theilweise Reduction des Nitrobenzols, als auch durch Oxydation des Amidobenzols entstehen.

Es sind, wenn wir vom Nitrobenzol ausgehen:

$C_6H_5NO_2$ Nitrobenzol

$$\begin{matrix} C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-N \end{matrix} {>} O \quad \text{Azoxybenzol}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5-N \\ \| \\ C_6H_5-N \end{matrix} \quad \text{Azobenzol}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5-NH \\ | \\ C_6H_5-NH \end{matrix} \quad \text{Hydrazobenzol}$$

$C_6H_5-NH_2$ Amidobenzol, Anilin.

Diese intermediären Verbindungen werden Azoverbindungen*) genannt. In den Azoverbindungen sind also zwei

*) Der Stickstoff wurde bekanntlich von Lavoisier *Azote* genannt, von welchem Worte die beiden Silben Azo hergeleitet sind.

Benzolreste durch zwei Stickstoffatome mit einander verkettet.

Das Azoxybenzol, $\begin{matrix} C_6H_5-N \\ | \\ C_6H_5-N \end{matrix}\!\!>\!O$ oder $C_{12}H_{10}N_2O$, entsteht, wenn man Nitrobenzol mit alkoholischem Kali kocht. Es krystallisirt in gelben, glänzenden, bei 36° schmelzenden Nadeln, erzeugt mit Salpetersäure Nitroproducte und wird durch Reduction in Azobenzol und Hydrazobenzol übergeführt.

Azobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ oder $C_{12}H_{10}N_2$, entsteht durch Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali. Es ist eine in grossen gelbrothen Blättchen krystallisirende, bei 66° schmelzende Substanz, welche mit Salpetersäure Nitroproducte liefert.

Hydrazobenzol, $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$ oder $C_{12}H_{12}N_2$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Azobenzol. Es krystallisirt in farblosen, bei 131° schmelzenden Tafeln. Durch Oxydationsmittel geht es wieder in Azobenzol über, durch Reductionsmittel in Anilin. Durch Säuren geht es sofort in eine mit ihm isomere Substanz, in Benzidin über $\begin{matrix} C_6H_4-NH_2 \\ | \\ C_6H_4-NH_2 \end{matrix}$, welches auch aus Dinitrodiphenyl $\begin{matrix} C_6H_4-NO_2 \\ | \\ C_6H_4-NO_2 \end{matrix}$ durch Reduction mittelst Schwefelammonium entsteht. Dieses ist ein bei 118° schmelzender, in silberglänzenden Blättchen krystallisirender Körper mit stark basischen Eigenschaften.

Aehnlich dem Azobenzol constituirt ist eine grosse Anzahl von Verbindungen, in welchen mit dem Benzolrest C_6H_5 zwei durch doppelte Bindung unter sich vereinigte Stickstoffatome zusammenhängen: $C_6H_5-N=N-$, die sog. Diazoverbindungen. Das Azobenzol wäre dann nur ein besonderer Fall in dieser Verbindungsklasse, in ihm ist die freie Affinität am zweiten Stickstoff durch den Benzolrest gesättigt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrige Säure, so entsteht zuerst Diazobenzolanilid, Diazoamidobenzol, $C_6H_5-N=N-NH.C_6H_5$, bei weiterer Einwirkung oder bei Anwendung von salpetersaurem Anilin entsteht salpetersaures Diazobenzol, $C_6H_5-N=N-NO_3$.

$$2C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5-N=N-NHC_6H_5 + 2H_2O$$

$$C_6H_5NH_2.HNO_3 + HNO_2 = C_6H_5-N=N-NO_3 + 2H_2O.$$

Es werden also durch die Einwirkung der salpetrigen Säure beide Amidwasserstoffe eines Anilinmolecüls durch zwei Affinitäten eines Stickstoffatoms ersetzt, während die dritte Affinität des Stickstoffs frei bleibt.

Ebenso wie das Anilin selbst bilden auch die substituirten Aniline, Chloranilin etc. unter dem Einflusse der salpetrigen Säure Diazoverbindungen.

Charakteristik der Azoverbindungen.

Von diesen lediglich der aromatischen Reihe angehörenden Verbindungen entstehen die Azoxyverbindungen durch Behandeln der Nitroderivate mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumamalgam. Sie sind gelb oder roth gefärbt und werden durch Reduction in Amidoderivate übergeführt (Azoxybenzol z. B. in Amidobenzol, d. i. Anilin).

Die Azoderivate entstehen ebenfalls durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge oder von Natriumamalgam oder von Zinnchlorür und Kalilauge auf die Nitroderivate, ferner durch Oxydation der Amidoverbindungen mit Chlorkalk, Chromsäure etc., endlich durch Oxydation der Hydrazoverbindungen und sind ebenfalls gelb oder roth gefärbt, meist ohne Zersetzung destillirbar, werden durch Oxydation in Azoxyverbindungen übergeführt und liefern mit Chlor, Brom, Salpetersäure, Substitutionsproducte.

In eigenthümlicher Reaction entstehen diese Azoverbindungen auf Zusatz von salzsauren aromatischen Aminbasen zu den Diazoamidoverbindungen. Fügt man z. B. zu einer Auflösung von Diazoamidobenzol salzsaures Anilin, so bildet sich Amidoazobenzol:

$$C_6H_5.N{=}N{-}NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N{=}N{-}C_6H_4.NH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Es findet demnach die Umsetzung in der Weise statt, dass ein Wasserstoff des Benzolkerns im Anilinmolecül mit dem Atomcomplex NHC_6H_5 zu Anilin sich wieder vereinigt, während der Rest $C_6H_5N{=}N{-}$ an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffatoms sich lagert. Das austretende Wasserstoffatom ist stets dasjenige, welches zur Amidogruppe in der Parastellung sich befindet, es können daher von den substituirten Anilinen die Ortho- und Metaderivate diese Reaction leicht zeigen, schwerer die Paraderivate, da alsdann das bei der Reaction am leichtesten sich betheiligende Wasserstoffatom bereits durch andere Elemente oder Radicale ausgetauscht ist.

Noch leichter entstehen Azoverbindungen beim Vermischen von Diazoverbindungen mit den Salzen der aromatischen Diaminbasen (z. B. mit salzsaurem m.-Phenylendiamin), wenn die beiden Amidogruppen in der Metastellung sich befinden. Die dabei sich bildenden Diamidoazoverbindungen zeichnen sich durch intensive Färbekraft aus, werden daher vielfach als Farbstoffe benutzt und heissen Chrysoïdine, z. B.:

$$C_6H_5N{=}N.NO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 = \underset{\text{Chrysoïdin.}}{C_6H_5N{=}NC_6H_3(NH_2)_2} + HNO_3.$$

Endlich bilden sich Azoverbindungen beim Vermischen von Diazoverbindungen mit Phenolen, z. B.:

$$C_6H_5N{=}N.Cl + C_6H_5OH = C_6H_5N{=}N.C_6H_4OH + HCl.$$

Von diesen Azoverbindungen sind sehr viele, namentlich die mit den Sulfonsäuren der Phenole und der Amidoverbindungen dargestellten, wichtige Farbstoffe, die man mit dem Namen Azofarbstoffe zusammenfasst.

Die Hydrazoverbindungen, welche durch Reduction der Azoverbindungen entstehen, sind farblos, nicht ohne Zersetzung destillirbar und verwandeln sich durch Säuren, indem die beiden Benzolreste sich gegenseitig binden, in mit ihnen isomere Aminbasen, z. B:

$$\underset{\text{Hydrazobenzol}}{C_6H_5NH.NHC_6H_5} = \underset{\text{Benzidin}}{NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2}.$$

Diese Umwandlung findet jedoch nur dann statt, wenn das zur NH-Gruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom nicht durch andere Atome oder Radicale ausgetauscht ist.

Die wichtigste hierher gehörige Körperklasse, die Diazoverbindungen, entsteht durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Salze der aromatischen Aminbasen und zeichnet sich durch ihre grosse Unbeständigkeit und demzufolge auch grosse Reactionsfähigkeit aus. Ihre Darstellung ist, wenn es sich nicht um ihre Abscheidung in festem Zustande handelt, äusserst einfach. Man setzt zu der mit Eis gekühlten (am besten mit Salzsäure) angesäuerten wässerigen Lösung der betreffenden Aminbase eine concentrirte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrits:

$$C_6H_5NH_2.HCl + HCl + NaNO_2 = C_6H_5N{=}NCl + NaCl + 2H_2O.$$

Die sofort entstehende Diazoverbindung bleibt in Lösung und kann zur Gewinnung anderer Verbindungen, z. B. der Azofarbstoffe, direct verwendet werden.

Die Diazokörper explodiren beim Erhitzen oder Daraufschlagen und werden beim Kochen ihrer Lösungen unter Stickstoffentwickelung zersetzt.

Beim Erwärmen mit Wasser tauschen sie die beiden Stickstoffatome gegen OH aus und liefern ein Phenol:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HNO_3,$$

beim Kochen mit absolutem Alkohol tauschen sie die beiden N gegen Wasserstoff aus:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_2H_6O = C_6H_6 + N_2 + HNO_3 + C_2H_4O,$$

beim Kochen mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure tauschen sie die beiden N gegen Cl, Br oder J aus:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + HCl = C_6H_5Cl + N_2 + HNO_3.$$

Man kann demnach mittelst der Diazoverbindungen die Amido-, bez. die Nitroverbindungen der aromatischen Stoffe leicht in die Hydroxyl-, Chlor-, Brom- etc. Verbindungen überführen.

Der Uebergang des Anilins (und aller Amidderivate der aromatischen Verbindungen) in Diazokörper und der leichte Zer-

fall der letzteren unter Stickgasentwickelung ist ein Process, den wir bereits beim Ammoniak kennen gelernt haben, nur dass dort diese beiden Reactionen zu gleicher Zeit verlaufen. Bekanntlich zerfällt das salpetrigsaure Ammonium (d. h. Ammoniak + salpetrige Säure) beim Erwärmen in Stickstoff und Wasser:

$$NH_3 + HNO_2 = N_2 + 2\,H_2O.$$

Vergl. auch Seite 46 über die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Aminbasen.

Die freien Diazoverbindungen sind kaum bekannt, sie sind wahrscheinlich Hydrate, z. B. $C_6H_5 . N{=}N{-}OH$, aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande darstellbar. Sie verbinden sich jedoch mit Säuren und mit Basen, z. B. Diazobenzolnitrat, Diazobenzolsulfat, Diazoamidobenzol, Diazobenzolkalium $C_6H_5N_2K$ etc. Mit Brom liefern sie ein Perbromid $C_6H_5 . N_2Br_3$, welches durch Ammoniak in sog. Imid, z. B. *Diazobenzolimid* $C_6H_5 . N_3$, umgewandelt wird.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonsäuren der Aminbasen entstehen freie Diazokörper folgender Constitution $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=N}{SO_3\diagup}$, d. h. salzartige Verbindungen, bei denen das OH des Diazohydrats mit dem H der Sulfongruppe als H_2O ausgetreten ist.

Aus den Diazoverbindungen kann man auch leicht zu *Hydrazinverbindungen* (vergl. S. 47) gelangen. Das Diazobenzolnitrat z. B. wird durch saures schwefligsaures Kalium in die Verbindung $C_6H_5 . NH . NHSO_3K$, *phenylhydrazinsulfonsaures Kalium* verwandelt, aus welchem durch concentrirte Salzsäure das salzsaure *Phenylhydrazin* $C_6H_5 . NH . NH_2 . HCl$ erhalten werden kann. Noch leichter erhält man das Phenylhydrazin aus dem Diazobenzolchlorid durch Reduction des letzteren mit Zinnchlorür. Man löst Anilin in der zehnfachen Menge Salzsäure und fügt unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu. Nun setzt man eine Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure hinzu, wodurch das in starker Salzsäure schwer lösliche salzsaure Phenylhydrazin in seidenglänzenden Blättchen sich abscheidet:

$$C_6H_5NH_2 . HCl + NaNO_2 + HCl = C_6H_5 . N{=}N . Cl + NaCl + 2H_2O$$
$$C_6H_5 . N{=}N . Cl + 2SnCl_2 + 4HCl = C_6H_5NH . NH_2 . HCl + 2SnCl_4.$$

Das *Phenylhydrazin* $C_6H_5NH . NH_2$ ist ein in grossen, farblosen Prismen krystallisirender, bei 23° schmelzender, bei 234° siedender Körper.

Die Hydrazine vereinigen sich, ebenso wie die Aminbasen, unter Austritt von Wasser mit den Aldehyden und den Ketonen z. B.

$$CH_3CHO + C_6H_5N_2H_3 = C_6H_5N_2H{=}CH . CH_3 + H_2O$$

und man hat, da das Phenylhydrazin mit diesen beiden Körperklassen meist unlösliche Verbindungen bildet, dasselbe als Reagens zur Erkennung einer Substanz, ob dieselbe Aldehyd oder Keton ist, vorgeschlagen. So geben nicht nur die eigentlichen Aldehyde und Ketone, sondern auch die Ketonsäuren, wie die Brenztrauben-

säure $CH_3 . CO . CO_2H$, und die Aldehydsäuren, wie die Glyoxylsäure $CHO . CO_2H$, ja sogar die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ mit Phenylhydrazin derartige, in Wasser unlösliche Verbindungen, welche als Azone bezeichnet worden sind. Mit Acetessigäther vereinigt sich das Phenylhydrazin zunächst zu der Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_2$:

$$\underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5N_2H_3} + \underset{\text{Acetessigäth.}}{C_6H_{10}O_3} = C_{12}H_{16}N_2O_2 + H_2O,$$

welche beim Erwärmen unter Abspaltung von Alkohol in die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O$, Methyloxychinizin, übergeht. Letzteres liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl das Dimethyloxychinizin $C_{11}H_{12}N_2O$, welches unter dem Namen Antipyrin in den Arzneischatz eingeführt worden ist.

Ebenso wie aus den nitrirten Benzolen durch Reduction die Amidoderivate dargestellt werden, so kann das einfach, zweifach und dreifach nitrirte Phenol in die entsprechenden Amidokörper übergeführt werden:

Mononitrophenol, $C_6H_4(NO_2)OH$ in
 Amidophenol, $C_6H_4(NH_2)OH$,
Dinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_2OH$ in
 Amidonitrophenol, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)OH$
 und Diamidophenol, $C_6H_3(NH_2)_2OH$,
Trinitrophenol (Pikrinsäure), $C_6H_2(NO_2)_3OH$ in
 Dinitroamidophenol (Pikraminsäure), $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$
 und Triamidophenol (Pikramin), $C_6H_2(NH_2)_3OH$.

Wie von den Fettkörpern zwei Cyanide bekannt sind, von denen das eine den Kohlenstoff des Cyans, das andere den Stickstoff desselben am Kohlenstoff des Fettkörperrestes gebunden hält, so leiten sich auch vom Benzol zwei Cyanderivate her, Cyanbenzol oder Benzonitril, $C_6H_5{-}CN$ und Isocyanbenzol $C_6H_5{-}NC$. Das Cyanbenzol wird durch Destillation des Benzamids (s. später) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, daher sein Name Benzonitril:

$$C_6H_5CONH_2 = C_6H_5CN + H_2O.$$

Es entsteht auch durch Erhitzen von Benzoësäure C_6H_5COOH mit Sulfocyankalium:

$$1)\ \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5CO_2H} + \underset{\text{Sulfocyan-Kalium}}{KCNS} = \underset{\text{Benzoësaur. Kalium}}{C_6H_5CO_2K} + \underset{\text{Sulfocyansäure.}}{HCNS}$$

$$2)\ C_6H_5CO_2H + HCNS = \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5CN} + H_2S + CO_2.$$

Beim Erhitzen mit Alkalien verwandelt es sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Carboxylbenzol (Benzoësäure) und Ammoniak:

$$C_6H_5{-}CN + 2H_2O = C_6H_5{-}COOH + NH_3.$$

Es ist eine nach bitteren Mandeln riechende, bei 191° siedende, farblose Flüssigkeit, die durch Salpetersäure nitrirt werden kann.

Das Isocyanbenzol, $C_6H_5.NC$ wird dargestellt durch Digeriren von Anilin mit Chloroform unter Zusatz von Kaliumhydrat:

$$C_6H_5NH_2 + CCl_3H = C_6H_5{-}NC + 3HCl.$$

Das Kaliumhydrat dient nur zur Beschleunigung der Reaction. Durch Säuren wird es unter Aufnahme der Elemente des Wassers zersetzt zu Anilin und Ameisensäure:

$$C_6H_5NC + 2H_2O = C_6H_5NH_2 + CH_2O_2.$$

Es ist eine höchst widerlich riechende, bei 160° unter theilweiser Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit.

Durch Einwirkung von PCl_3 auf Benzol in hoher Temperatur erhält man unter HCl Abspaltung die Verbindung $C_6H_5PCl_2$, Phosphenylchlorid, welches durch Wasser zu phosphenyliger Säure, $C_6H_5PH_2O_2$, zersetzt wird. Es vereinigt sich mit Chlor direct zu Phosphenyltetrachlorid, $C_6H_5PCl_4$, das seinerseits durch wenig Wasser zu Phosphenyloxychlorid, $C_6H_5POCl_2$, durch viel Wasser zu Phosphenylsäure, $C_6H_5PO_3H_2$, zersetzt wird. Die Phosphenylsäure oder Phenylphosphinsäure entspricht der Methylphosphinsäure (vergl. S. 70), wie auch das Phosphenylchlorid dem Methylphosphin entspricht, nur dass der Wasserstoff desselben durch Chlor ausgetauscht ist.

Das Phenylphosphin, $C_6H_5PH_2$, ist aus dem Phosphenylchlorid mittelst Jodwasserstoffgas zu erhalten.

Von Metallderivaten des Benzols ist nur das Quecksilberphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$, bekannt, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzol darstellbar ist. Es ist eine bei 120° schmelzende Substanz, welche leicht das Hg gegen andere Gruppen auszutauschen vermag.

Toluol.

Wir haben bis jetzt diejenigen Derivate des Benzols kennen gelernt, in denen der Wasserstoff des Benzolkerns durch Halogene oder durch Atomgruppen, welche Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten, ersetzt sind.

Endlich gelangen wir zu derjenigen Art von Substitution im Benzol, durch welche die Reihen der aromatischen Körper ebenso wie die der fetten Körper aufgebaut werden, zur Substituirung von Kohlenwasserstoffresten, eines Methyls oder eines einwerthigen Abkömmlings des Methyls für je ein Wasserstoffatom des Benzols. Betrachten wir zuerst die zwei

einfachsten Fälle, diejenigen nämlich, in welchen an die Stelle eines H ein Methyl CH_3 oder ein Aethyl C_2H_5 in den Benzolkern eingetreten ist: $C_6H_5{-}CH_3$ und $C_6H_5{-}C_2H_5$.

In diesen Verbindungen sind die beiden Hauptgattungen der organischen Verbindungen, die Fettkörper und die aromatischen Stoffe, zu gleicher Zeit vertreten. Alle Derivate, welche durch Substitution für den Wasserstoff im Benzolreste selbst entstehen, werden die Charaktere der aromatischen Körper besitzen, sie werden wahre Homologe der entsprechenden Benzolderivate sein. Dagegen werden alle Derivate, welche durch Substitution für den Wasserstoff des Methyls oder Aethyls entstehen, die charakteristischen Eigenschaften der Fettkörper an sich tragen, sie werden aromatische Körper nur insofern sein, als in ihnen der Benzolrest mit seinen leicht zu substituirenden Wasserstoffatomen noch vorhanden ist. Wir wollen gleich Beispiele anführen. Im Methylbenzol, $C_6H_5.CH_3$, entsteht durch die Einwirkung von Chlor ein monochlorirtes Substitutionsproduct, das Chlor kann entweder in den Benzolrest eintreten, um die Verbindung $C_6H_4Cl.CH_3$ zu liefern (wenn wir die drei möglichen Isomeriefälle für den Augenblick ausser Acht lassen). Ein solches Chlorid hat alle charakteristischen Eigenschaften des Monochlorbenzols, das Chlor ist des doppelten Austausches wenig fähig, weder Kaliumhydrat noch Silberoxyd vermögen es in Hydroxyl umzusetzen, auch durch Ammoniak wird ihm nicht die Amidogruppe substituirt. Dagegen hat der Körper $C_6H_5.CH_2Cl$ alle Eigenschaften eines Chlorids aus der Reihe der Fettkörper. Das Chlor ist des doppelten Austausches fähig, es kann leicht durch Hydroxyl ausgetauscht werden, wenn man Kaliumhydrat oder Silberoxyd einwirken lässt, es kann ferner leicht in die Amidogruppe umgewandelt werden, wenn das Chlorid der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird. Ebenso wird durch Substitution eines Hydroxyls für Wasserstoff im Benzolkern, z. B. $C_6H_4(OH).CH_3$, ein P h e n o l entstehen, dagegen für Wasserstoff im Methyl ($C_6H_5.CH_2OH$), ein A l k o h o l etc. Man bezeichnet den Benzolrest als K e r n, die Methylgruppe oder Aethylgruppe etc. als S e i t e n k e t t e.

Wir haben also bei denjenigen Benzolderivaten, welche Seitenketten enthalten, stets zwei sich streng scheidende

Gruppen von Verbindungen zu trennen, diejenigen, welche durch Austausch des Wasserstoffs des Benzolkerns entstanden sind, und die anderen, bei denen der Austausch in der Seitenkette stattgefunden hat.

Durch Substitution von Kohlenwasserstoffresten für Benzolwasserstoff können folgende Verbindungen erhalten werden:

Methylbenzol		$C_6H_5{-}CH_3$	$= C_7H_8$
Dimethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4(CH_3)_2$	$= C_8H_{10}$
Aethylbenzol		$C_6H_5C_2H_5$	
Trimethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_3(CH_3)_3$	$= C_9H_{12}$
Methyläthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$	
Propylbenzol	(2 Isomere)	$C_6H_5{-}C_3H_7$ *)	
Tetramethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_2(CH_3)_4$	$= C_{10}H_{14}$,
Dimethyläthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_3(CH_3)_2.C_2H_5$	
Diäthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4(C_2H_5)_2$	
Methylpropylbenzol	(6 Isomere)	$C_6H_4.CH_3.C_3H_7$	
Butylbenzol	(4 Isomere)	$C_6H_5.C_4H_9$ **)	

während es also nur einen Kohlenwasserstoff C_7H_8 giebt, giebt es deren vier von der Zusammensetzung C_8H_{10}, deren 8 von der Zusammensetzung C_9H_{12}, deren 19 von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$, und es wächst die Anzahl der Isomeren bei höherem Kohlenstoffgehalt ausserordentlich schnell. Ferner steigt die Zahl der Isomeriefälle sehr hoch, wenn in einem der höher constituirten Kohlenwasserstoffe eine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Hydroxyl etc. statthat.

Von der fast unendlichen Zahl von Verbindungen, die uns so in der Perspective erscheinen, sind nur verhältnissmässig wenige bekannt, namentlich in den höheren Reihen.

Methylbenzol, **Toluol,** $C_6H_5{-}CH_3$ oder C_7H_8. Gleichzeitig mit dem Benzol bilden sich aus vielen organischen

*) $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ und $C_6H_5{-}CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$, Propylbenzol und Isopropylbenzol.

**) 1) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ 3) $C_6H_5.CH{<}^{C_2H_5}_{CH_3}$

2) $C_6H_5.CH_2.CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$ 4) $C_6H_5.C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$.

Stoffen bei sehr hoher Temperatur methylirte Benzole, sowohl Monomethylbenzol, als Dimethylbenzol, als auch Trimethylbenzol etc. etc. Diese methylirten Benzole werden durch fractionirte Destillation sowohl vom Benzol, als auch von einander getrennt.

Das Toluol gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen dem Benzol, ist ein farbloses, dem Benzol ähnlich riechendes Oel, das bei 111° siedet, aber unter 0° nicht fest wird. Man kann das Toluol aus dem Benzol künstlich darstellen, wenn man Monobrombenzol und Jodmethyl mischt und das Gemenge mit Natrium digerirt:

$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5{}^-CH_3 + NaBr + NaJ,$$

oder wenn man in mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol Chlormethyl leitet:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 . CH_3 + HCl.$$

Diese beiden Reactionen eignen sich zur Darstellung der kohlenstoffreicheren aromatischen Kohlenwasserstoffe. Nach der ersten Methode können wir z. B. in gleicher Weise aus Brombenzol und Jodäthyl Aethylbenzol, aus Brombenzol und Jodpropyl Propylbenzol etc., ferner aus Bromtoluol und Jodmethyl Methyltoluol, d. h. Dimethylbenzol u. s. f. darstellen.

Noch leichter gelingt es, nach der zweiten Methode eine grosse Zahl aromatischer Verbindungen höherer Kohlenstoffreihen zu bereiten. So z. B. entsteht beim Einleiten von Chlormethyl in mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol nicht nur Toluol, d. h. Monomethylbenzol, sondern auch Dimethylbenzol, Trimethylbenzol, Tetramethylbenzol, Pentamethylbenzol, sogar Hexamethylbenzol. Bei der Einwirkung von Chloräthyl auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol entsteht Aethylbenzol, Diäthylbenzol etc. Aber nicht nur die Chloride der Kohlenwasserstoffe reagiren auf mit Al_2Cl_6 versetztes Benzol, sondern noch andere Chloride. Beispielsweise entsteht aus Acetylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Acetylbenzol (Acetophenon, s. später):

$$C_6H_6 + C_2H_3OCl = HCl + C_6H_5 . C_2H_3O,$$

aus Chloroform und Benzol unter gleichen Bedingungen Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ u. s. f. Es erstreckt sich diese Reaction, welche in ausgiebigster Weise die Synthese von Verbindungen höherer Kohlenstoffreihen gestattet, auf fast alle Chloride der Fettkörper und derjenigen aromatischen Körper, welche das Chlor in der Seitenkette besitzen.

Durch oxydirende Mittel geht das Methyl des Toluols in Carboxyl COOH über. Aber nicht nur, wenn die Seiten-

kette des Methyls CH_3, sondern auch, wenn sie ein Derivat des Methyls mit höherem Kohlenstoffgehalt ist, wird sie in Carboxyl verwandelt. So z. B. liefern Methylbenzol $C_6H_5CH_3$ und Aethylbenzol $C_6H_5C_2H_5$, dasselbe Carboxylbenzol $C_6H_5{-}COOH$ (Benzoësäure). Es bietet die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe daher einen sicheren Anhaltspunkt zur Erkennung der Anzahl der durch Kohlenwasserstoffreste vertretenen H im Benzolkern dar, z. B. C_8H_{10}, welches beim Oxydiren C_6H_5COOH liefert, kann nur Aethylbenzol sein, dagegen muss es, wenn es $C_6H_4(COOH)_2$ liefert, Dimethylbenzol sein.

Chlor wirkt auf Toluol in der Kälte und im Dunkeln so ein, dass es Wasserstoff des Kernes ersetzt ($C_6H_4Cl.CH_3$), in der Hitze und im directen Sonnenlicht dagegen so, dass es Wasserstoff der Seitenkette austauscht: ($C_6H_5.CH_2Cl$).

Als Chlorderivate des Toluols sind bekannt:

$C_6H_4Cl.CH_3$ Monochlortoluol — $C_6H_3Cl_2.CH_3$ Dichlortoluol — $C_6H_2Cl_3\ CH_3$ Trichlortoluol

$C_6HCl_4.CH_3$ Tetrachlortoluol — $C_6Cl_5.CH_3$ Pentachlortoluol

$C_6H_5.CH_2Cl$ Benzylchlorid — $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ Chlorbenzylchlorid — $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ Dichlorbenzylchlorid

$C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ Trichlorbenzylchlorid — $C_6HCl_4.CH_2Cl$ Tetrachlorbenzylchlorid — $C_6Cl_5.CH_2Cl$ Pentachlorbenzylchlorid

$C_6H_5.CHCl_2$ Benzalchlorid — $C_6H_4Cl.CHCl_2$ Monochlorbenzalchlorid — $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ Dichlorbenzalchlorid

$C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ Trichlorbenzalchlorid — $C_6HCl_4.CHCl_2$ Tetrachlorbenzalchlorid — $C_6Cl_5.CHCl_2$ Pentachlorbenzalchlorid

$C_6H_5.CCl_3$ Phenylchloroform — $C_6H_4Cl.CCl_3$ Monochlorphenylchloroform — $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ Dichlorphenylchloroform

$C_6H_2Cl_3.CCl_3$ Trichlorphenylchloroform — $C_6HCl_4.CCl_3$ Tetrachlorphenylchloroform.

Dazu sind fast von jedem dieser Chlorderivate mehrere Isomere bekannt, z. B. alle drei des Monochlortoluols, und wir sehen schon hier die Mannigfaltigkeit der Derivate ins Ungeheure steigen.

Leitet man in abgekühltes Toluol im Dunkeln Chlor ein, so erhält man die gechlorten Toluole, das Chlor ersetzt Wasserstoff in dem Benzolkern. Leitet man dagegen Chlor in siedendes oder im directen Sonnenlicht befindliches Toluol ein, so ersetzt das Chlor Wasserstoff im Methyl, es tritt in die Seitenkette ein. Je nach der Dauer der Einwirkung erhält man die Mono-, Di-, Trichloride u. s. w. Leitet man jedoch Chlor in mit Jod versetztes Toluol ein, so dass

also eigentlich das Chlorjod JCl_3 wirkt, so erhält man nur gechlorte Toluole, das Chlor tritt nur in den Benzolkern ein.

1. a) Monochlortoluol, $C_6H_4Cl.CH_3$. Es sind alle drei Isomeren bekannt. Die Ortho- und die Metaverbindung sieden bei 166°, die Paraverbindung bei 160°.

1. b) Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, oder auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2OH$ (s. später) erhalten, bildet eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$ (s. später) über.

Wird ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid erwärmt, so erhält man unter Salzsäureentwickelung das Benzylbenzol oder Diphenylmethan, $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$, eine in Nadeln krystallisirende, angenehm riechende, bei 26° schmelzende und bei 261° siedende Masse. Durch Oxydation geht es in Benzophenon, $C_6H_5COC_6H_5$ (s. später) über.

2. a) Dichlortoluol, $C_6H_3Cl_2.CH_3$, entsteht durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol. Es siedet bei 196° und geht durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln in Dichlordracylsäure, $C_6H_3Cl_2.COOH$, über.

2. b) Monochlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Chlortoluol erhalten. Es siedet bei 214°. Durch Oxydation geht es in Chlordracylsäure über.

2. c) Benzalchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, entsteht entweder durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, oder durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Benzylaldehyd (Bittermandelöl) $C_6H_5.CHO$. Es siedet bei 207°. Durch Erhitzen mit Wasser wird es in Benzaldehyd, durch Oxydation wird es in Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$, verwandelt.

3. a) Trichlortoluol, $C_6H_2Cl_3.CH_3$, wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol erhalten. Es siedet bei 235° und wird durch Oxydation in Trichlordracylsäure, $C_6H_2Cl_3.CO_2H$, übergeführt.

3. b) Dichlorbenzylchlorid, $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$, wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Dichlortoluol erhalten. Es siedet bei 241° und geht durch Oxydation in Dichlordracylsäure, $C_6H_3Cl_2.CO_2H$, über.

3. c. Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol, siedet bei 214° und wird durch Kochen mit Wasser in Benzoësäure übergeführt.

Wir wollen damit die Darstellungsweise der Chlorsubstitutionsproducte des Toluols schliessen, weil wir jetzt die Art der Erzeugung aller übrigen Producte leicht ableiten können.

Es entsteht also durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol je nach der Dauer der Einwirkung entweder $C_6H_5.CH_2Cl$ oder $C_6H_5.CHCl_2$ oder $C_6H_5.CCl_3$. Wird statt des Toluols ein chlorirtes Toluol angewendet, so erhält man die weiteren gechlorten Producte, also aus Monochlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ erhält man $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ und $C_6H_4Cl.CHCl_2$ und $C_6H_4Cl.CCl_3$, aus Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2.CH_3$ erhält man $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$, $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ und $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ u. s. w. Man kann also stets das Chlor in die Seitenkette des Toluols nach Belieben einführen. Ebenso leicht lässt sich aber das Chlor in den Benzolkern einführen, wenn man entweder bei der Operation das Toluol abkühlt, oder es mit Jod mischt. Auf diese Weise erhält man aus Toluol:

$$C_6H_4Cl.CH_3;\quad C_6H_3Cl_2.CH_3;\quad C_6H_2Cl_3.CH_3 \text{ etc.}$$

Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ erhält man:

$$C_6H_4Cl.CH_2Cl;\quad C_6H_3Cl_2.CH_2Cl;\quad C_6H_2Cl_3.CH_2Cl \text{ etc.}$$

Aus Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ erhält man:

$$C_6H_4Cl.CHCl_2;\quad C_6H_3Cl_2.CHCl_2;\quad C_6H_2Cl_3.CHCl_2 \text{ etc.}$$

u. s. f.

Aehnlich wie das Chlor wirken Brom und Jod auf Toluol ein, die vielen Brom- und Jodderivate des Toluols gleichen den Chlorderivaten und können daher übergangen werden.

Doch die Nitroderivate des Toluols müssen wir etwas näher anführen. Es sind nach der Theorie drei Mononitroderivate möglich, in welchen die Nitrogruppe im Benzolkern sich befindet. Alle drei sind dargestellt worden, und zwar erhält man zwei von ihnen, die Ortho- und die Paraverbindung, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol. Das Orthonitrotoluol, $C_6H_4.NO_2.CH_3$ (1.2) ist flüssig, siedet bei 223° und wird durch Kochen mit Chromsäurelösung vollständig zerstört, durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Orthonitrobenzoësäure oxydirt. Das Paranitrotoluol, $C_6H_4.NO_2.CH_3$ (1.4), ist fest, schmilzt bei 54°, siedet bei 236° und wird zu Paranitrobenzoësäure oxydirt. Das Metanitrotoluol, $C_6H_4.NO_2.CH_3$ (1.3), wird auf indirectem Wege dargestellt (Nitroamidotoluol wird in Diazonitrotoluol und dieses durch Kochen mit Alkohol in Nitrotoluol übergeführt). Es schmilzt bei 16°, siedet bei 231° und liefert bei der Oxydation die Metanitrobenzoësäure.

Das vierte Nitroderivat des Toluols, bei welchem die Nitrogruppe in der Seitenkette sich befindet, $C_6H_5CH_2NO_2$, ist noch nicht dargestellt worden.

Alle vier Monohydroxylderivate des Toluols sind dargestellt worden, diejenigen, welche das OH im Benzolkern enthalten, werden Kresole genannt, während das vierte, welches das OH in der Seitenkette CH_3 besitzt, Benzylalkohol heisst. Der Benzylalkohol ist ein wahrer, primärer Alkohol, er liefert bei seiner Oxydation den Benzylaldehyd und die Benzylsäure oder Benzoësäure:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases} \text{Kresol}$$

$$C_6H_5 . CH_2OH \text{ Benzylalkohol (wie } CH_3 . CH_2OH)$$

$$C_6H_5 . CHO \text{ Benzylaldehyd (wie } CH_3 . CHO)$$

$$C_6H_5 . COOH \text{ Benzoësäure (wie } CH_3 . COOH).$$

Die Kresole sind Phenole. Zwei von ihnen, das Ortho- und das Parakresol, kommen neben Phenol im Steinkohlentheer vor. Alle drei verhalten sich in allen ihren Eigenschaften wie das Phenol. Das Orthokresol schmilzt bei 31^0 und siedet bei 188^0, das Metakresol ist flüssig und siedet bei 201^0, das Parakresol schmilzt bei 36^0 und siedet bei 199^0. Lässt man oxydirende Substanzen auf sie (oder vielmehr auf ihre Methyl- oder Essigsäureäther) einwirken, so wird das CH_3 in Carboxyl verwandelt, während das Hydroxyl unverändert bleibt. Man erhält so Körper von der Zusammensetzung $C_6H_4 . OH . CO_2H$. Diese Körper verhalten sich zu den Phenolen wie die Glycolsäuren zu den Alkoholen, sie sind zu gleicher Zeit Phenole und Säuren. Man bezeichnet sie gemeinschaftlich mit dem Namen Oxybenzoësäuren.

Benzylalkohol, $C_6H_5{-}CH_2(OH)$ oder C_7H_8O. Der Benzylalkohol entsteht aus dem Benzylchlorid (welches durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol dargestellt wird) durch Digeriren mit Kaliumhydrat:

$$C_6H_5{-}CH_2Cl + KHO = C_6H_5{-}CH_2(OH) + KCl.$$

ferner durch Reduction des Benzaldehyds:

$$C_6H_5{-}CHO + H_2 = C_6H_5{-}CH_2OH,$$

oder durch Kochen des Benzaldehyds mit alkoholischer Kali lauge:

$$2\,C_6H_5\,.\,CHO + KHO = \underset{\text{Benzoësaures Kalium}}{C_6H_5\,.\,COOK} + C_6H_5\,.\,CH_2OH.$$

Alle diese Entstehungsweisen zeigen aufs Deutlichste die Constitution des Benzylalkohols. Aus Chlortoluol kann durch Digeriren mit Kalilauge kein Kresol erhalten werden, weil das im Benzolkern befindliche Chlor nicht leicht des Austausches fähig ist, dagegen verhält sich das Benzylchlorid in dieser Beziehung wie ein Chlorid der Fettkörper. Dann ist der Uebergang des Benzaldehyds in den entsprechenden Alkohol durch Reduction ganz analog der Seite 86 erwähnten Reducirbarkeit aller Aldehyde in ihre Alkohole.

Der Benzylalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 207^0 siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird er zu Benzaldehyd (Bittermandelöl) oxydirt, durch Borsäureanhydrid in Benzyläther übergeführt:

$$2\,C_7H_7\,.\,OH = C_7H_7\,.\,O\,.\,C_7H_7 + H_2O.$$

Behandelt man den Benzylalkohol mit gasförmiger Salzsäure, so wird er in Benzylchlorid, $C_6H_5{}^-CH_2Cl$, verwandelt.

Von zusammengesetzten Aethern des Benzylalkohols sind erwähnenswerth der

Essigsäure-Benzyläther, $C_7H_7\,.\,O\,.\,C_2H_3O$ (Sdp. 210^0)

Benzoësäure-Benzyläther, $C_7H_7\,.\,O\,.\,C_7H_5O$ und

Zimmtsäure-Benzyläther, $C_7H_7\,.\,O\,.\,C_9H_7O$ (s. später).

Als Benzoësäure- und Zimmetsäureäther kommt der Benzylalkohol im Perubalsam und Tolubalsam vor.

Wir haben ausser den drei Kresolen $C_6H_4\,.\,OH\,.\,CH_3$ und dem Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ noch einen fünften Körper von der Formel C_7H_8O kennen gelernt, das Anisol, $C_6H_5{}^-O^-CH_3$, den Methyläther des Phenols (s. S. 210).

Benzaldehyd, **Bittermandelöl,** $C_6H_5{}^-CHO$ oder C_7H_6O. Das Bittermandelöl kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor, entsteht aber durch eine eigenthümliche Gährung des in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalins, eines Glucosids, welches durch Wasser in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl zerfällt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + CNH + C_7H_6O.$$

Das Bittermandelöl wird erhalten durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, wobei es neben der Blausäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt und sich als schweres Oel aus dem Destillate abscheidet. Es entsteht ausserdem bei der Zersetzung des Benzalchlorids durch Schwefelsäure und beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Bleinitrat und Wasser.

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht, brennend schmeckt, bei 180⁰ siedet und in Wasser ziemlich löslich ist. Es ist nicht giftig, während das rohe Bittermandelöl wegen seines Gehaltes an Blausäure giftig wirkt. Das Bittermandelöl zeigt alle für Aldehyde charakteristischen Eigenschaften: es vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen, geht durch oxydirende Mittel in Benzoësäure über, durch Schwefelwasserstoff in geschwefelten Benzaldehyd, C_7H_6S etc. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Benzalchlorid, $C_6H_5{}^-CHCl_2$, verwandelt, d. h. sein Sauerstoff wird durch 2Cl ersetzt. Durch rauchende Salpetersäure wird das Bittermandelöl nitrirt zu Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2){}^-CHO$. Lässt man es mit Cyankalium vermischt einige Zeit stehen, so verwandelt es sich in einen polymeren Körper, in Benzoïn, $C_{14}H_{12}O_2 = 2\,C_7H_6O$, welches in farblosen und geruchlosen Prismen krystallisirt, in Wasser unlöslich ist und durch Chlor, das ihm zwei H entzieht, in Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$ übergeführt wird. Das Benzil geht durch Wasserstoff wieder in Benzoïn über, durch alkoholische Kalilösung in Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$.

$$C_{14}H_{10}O_2 + KHO = \underset{\text{Benzils. Kalium.}}{C_{14}H_{11}KO_3}.$$

Die Constitution dieser Körper ist wahrscheinlich:

$$\underset{\text{Benzoïn}}{C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5} \qquad \underset{\text{Benzil}}{C_6H_5.CO.CO.C_6H_5}$$

$$\underset{\text{Benzilsäure.}}{(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H}$$

Durch Reduction mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure geht das Bittermandelöl in sein Pinakon (S. 115) Hydrobenzoïn $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$ über, welches bei 134⁰ schmelzende Tafeln bildet und durch Oxydation zunächst in Benzoïn und Benzil, schliesslich in Benzoësäure übergeführt wird. Wie alle Pinakone spaltet das Hydrobenzoïn leicht Wasser ab und geht in das Pinakolin $C_{14}H_{12}O$ (bei 131⁰ schmelzend) über. Andererseits kann das Benzoïn durch Zink und Salzsäure ebenfalls zu einer Verbindung $C_{14}H_{12}O$, Desoxybenzoïn (Phenylbenzylketon), $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$ (Schmp. 55⁰) reducirt werden.

Neben dem Hydrobenzoïn entsteht jedoch bei der Reduction des Bittermandelöls eine isomere Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$, Isohydrobenzoïn, welche ebenfalls leicht Wasser abspaltet und in $C_{14}H_{12}O$ (bei 102° schmelzend) übergeht.

Durch die Einwirkung von Ammoniak wird das Bittermandelöl in Hydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2$ (bei 110° schmelzende Octaëder) übergeführt, welches beim Kochen mit Alkalien in das isomere stark basische Amarin (bei 100° schmelzende Prismen) und bei der Destillation in Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ (bei 270° schmelzende Nadeln) übergeht.

Das Bittermandelöl vereinigt sich ferner mit Blausäure zu dem Nitril der Phenylglycolsäure $C_6H_5.CH(OH).CN$, welches durch Ammoniak leicht in das Nitril der Phenylamidoessigsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CN$ übergeht. Beide Nitrile können durch Salzsäure leicht in Phenylglycolsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$, bez. Phenylamidoessigsäure $C_6H_5.CH(NH_2)CO_2H$ übergeführt werden.

Durch Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl entsteht durch Aneinanderlagerung zweier von Sauerstoff befreiter Molecülreste das Stilben, $C_{14}H_{12} = C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$, also ein Aethylen, in welchem zwei H durch zwei Benzolreste vertreten sind (Diphenyläthylen). Dasselbe erhält man auch durch trockene Destillation des Benzylsulfids $(C_6H_5CH_2)_2S$. Es krystallisirt in farblosen dünnen Blättchen, die bei 120° schmelzen.

Benzoësäure, *Acidum benzoïcum*, $C_6H_5{-}COOH$. Die Benzoësäure ist die erste aromatische Carbonsäure, welcher wir begegnen. Wir haben zwar schon gesehen, dass die Phenole durch Eintritt der Nitrogruppe säureartigen Charakter annehmen. Doch werden wir unter den aromatischen Körpern einer grossen Anzahl wahrer Carbonsäuren begegnen und wollen hier vorausschicken, dass sich diese in jeder Weise wie die Säuren der Fettreihe verhalten.

Der Wasserstoff des Carboxyls ist leicht vertretbar durch Metalle; es ist also auch eine aromatische Säure, welche ein Carboxyl als Seitenkette enthält, einbasisch; eine Säure, welche zwei Carboxyle enthält, zweibasisch etc.

Die aromatischen Carbonsäuren können das Hydroxyl des Carboxyls austauschen gegen Chlor, Brom, Jod (Säurechloride etc.), gegen NH_2 (Amide), gegen einen Säurerest (Anhydride), sie können durch trockene Destillation mit einem ameisensauren Salz in ihren Aldehyd, mit dem Salz einer anderen organischen Säure in ein Keton übergeführt werden. Als aromatische Säuren hingegen gestatten sie leicht die Einführung von Chlor, Brom, Jod, der Sulfongruppe, der Nitrogruppe und der Amidogruppe in den Benzolkern

und liefern daher eine grosse Zahl von Derivaten, von denen immer mehrere isomere existiren müssen.

Die Benzoësäure kommt im Benzoëharz und anderen Harzen vor. Sie entsteht durch Oxydation des Toluols und des Bittermandelöls, ferner aus Brombenzol durch das gleichzeitige Einwirkenlassen von Natrium und Kohlensäure:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5{}^-COONa + NaBr.$$

Sie wird gewöhnlich entweder durch Erhitzen des Benzoëharzes dargestellt, wobei sie sublimirt, (Darstellungsweise der officinellen Benzoësäure) oder durch Zersetzung der im Harn der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure (s. später), welche beim Kochen mit Säuren in Glycocoll und Benzoësäure zerfällt, oder endlich durch Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5 . CCl_3$ mit Wasser.

Die Benzoësäure stellt farblose, dünne, glänzende Blättchen dar, von schwach aromatischem Geruch und saurem Geschmack, schmilzt bei 120°, siedet bei 249°, sublimirt jedoch schon unterhalb 100°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr löslich in Alkohol und Aether.

Sie ist eine einbasische Säure, bildet mit Basen meist in Wasser leicht lösliche Salze. Wird ein benzoësaures Salz mit überschüssigem Alkali der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht Benzol und ein kohlensaures Salz. Diese Reaction ist analog der Bildung von Grubengas aus Essigsäure:

$$\underset{\text{essigsaures Natrium}}{CH_3{}^-COONa} + NaHO = \underset{\text{Grubengas}}{CH_4} + Na_2CO_3$$

$$\underset{\text{benzoësaures Natrium}}{C_6H_5{}^-COONa} + NaHO = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + Na_2CO_3.$$

Wird hingegen ein benzoësaures Salz für sich der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht ein Keton, das B e n z o p h e n o n; wie aus einem essigsauren Salz Aceton entsteht:

$$\begin{matrix} CH_3{}^-COONa \\ CH_3{}^-COONa \end{matrix} = \underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CO} + Na_2CO_3,$$

$$\begin{matrix} C_6H_5{}^-COONa \\ C_6H_5{}^-COONa \end{matrix} = \underset{\text{Benzophenon}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!CO} + Na_2CO_3.$$

Die aromatischen Ketone entstehen auch, wenn man eine Säure und einen Kohlenwasserstoff, die beide der aromatischen

Reihe angehören, mit Phosphorsäureanhydrid, welches Wasser entziehend wirkt, erhitzt:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} = \underset{\text{Benzophenon}}{C_6H_5 . CO . C_6H_5} + H_2O.$$

Das Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$, ist ein in Prismen krystallisirender, bei 49° schmelzender und bei 295° siedender Körper, der durch rauchende Salpetersäure in Dinitrobenzophenon, durch nascirenden Wasserstoff in Benzhydrol, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CH(OH)$ verwandelt wird (wie Aceton durch Wasserstoff in Isopropylalkohol übergeht). Das Benzhydrol ist also ein secundärer Alkohol, der zweimal den Benzolrest (wie Isopropylalkohol, zweimal Methyl) neben der Gruppe CH(OH) enthält.

Durch trockene Destillation eines Gemenges von benzoësaurem Salz mit einem Salz einer anderen organischen Säure erhält man gemischte Ketone, z. B. aus essigsaurem und benzoësaurem Salz Methylphenylketon oder Acetophenon $\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>CO$ etc.

Durch Natriumamalgam geht es gleichfalls in den secundären Alkohol, $C_6H_5 . CH(OH) . CH_3$, über.

Behandelt man Benzoësäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man:

Benzoylchlorid, $C_6H_5{}^-COCl$, welches dem Acetylchlorid, $CH_3{}^-COCl$, entspricht:

$$C_6H_5COOH + PCl_5 = C_6H_5COCl + HCl + POCl_3.$$

Es ist eine farblose, heftig riechende, die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 199° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich allmählich zu Benzoësäure und Salzsäure:

$$C_6H_5COCl + H_2O = C_6H_5COOH + HCl.$$

Das Benzoylchlorid tauscht sein Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen leicht aus, so mit Kaliumjodid gegen Jod und erzeugt Benzoyljodid, $C_6H_5{}^-COJ$; mit Kaliumcyanid gegen Cyan und erzeugt Benzoylcyanid, $C_6H_5{}^-COCN$; mit Phosphorpentachlorid bei hoher Temperatur (bei 200°) tauscht es dagegen seinen Sauerstoff gegen zwei Chlor aus und erzeugt Benzotrichlorid.

$$C_6H_5{}^-COCl + PCl_5 = C_6H_5{}^-CCl_3 + POCl_3.$$

Mit benzoësaurem Natrium erzeugt das Benzoylchlorid

Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5 . CO)_2O$, welches farblose, prismatische Krystalle bildet, bei 42° schmilzt, bei 350° siedet und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist.

Vermischt man Benzoylchlorid statt mit benzoësaurem Natrium mit dem Natriumsalz einer anderen organischen Säure, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B. mit essigsaurem Natrium:

Benzoylessigsäureanhydrid, $C_6H_5.CO.O.CO.CH_3$.

$$C_6H_5{}^{-}COCl + CH_3{}^{-}COONa = NaCl + C_6H_5.CO.O.CO.CH_3.$$

Endlich liefert das Benzoylchlorid mit Ammoniak das Benzamid, $C_6H_5{}^{-}CO(NH_2)$, welches in Blättchen krystallisirt, bei 125° schmilzt, bei 288° siedet und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es besitzt schwach basische Eigenschaften.

Die Benzoësäure tauscht ferner den Wasserstoff des Carboxyls gegen Alkoholradicale aus und bildet so zusammengesetzte Aether, z. B. Benzoësäure-Methyläther $C_6H_5{}^{-}COOCH_3$, Benzoësäure-Aethyläther $C_6H_5{}^{-}COOC_2H_5$ etc.

Diese Aether werden dargestellt, indem man Benzoësäure in dem betreffenden Alkohol löst und gasförmige Chlorwasserstoffsäure durch die Lösung leitet.

Man könnte diese Aether auch darstellen durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf einen Alkohol. Wie sich nämlich Benzoylchlorid mit Wasser zu Benzoësäure und Salzsäure umsetzt:

$$C_6H_5{}^{-}COCl + HOH = C_6H_5{}^{-}COOH + HCl,$$

so setzt es sich mit einem Alkohol zu einem zusammengesetzten Aether und Salzsäure um:

$$C_6H_5{}^{-}COCl + CH_3OH = C_6H_5{}^{-}COOCH_3 + HCl.$$

Auf diese Weise ist das Benzoësäure-Phenol erhalten worden, $C_6H_5COOC_6H_5$, eine in farblosen, bei 66° schmelzenden Prismen krystallisirende Substanz, die unzersetzt flüchtig ist.

Alle Derivate der Benzoësäure, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben, sind durch Substitutionen im Carboxyl entstanden. Wir wollen nun die im Benzolkern selbst stattfindenden Substitutionen erwähnen.

Monochlorbenzoësäuren, $C_6H_4Cl{}^{-}COOH$. Es giebt drei Verbindungen dieser Zusammensetzung, die auch verschiedene Namen tragen:

1) Chlorsalylsäure, Orthochlorbenzoësäure, wird aus dem salicylsauren Natrium mittelst Phosphorchlorid dargestellt (s. später). Sie bildet bei 137° schmelzende farblose Krystalle, die

durch nascirenden Wasserstoff in Benzoësäure, durch schmelzendes Kaliumhydrat in Salicylsäure übergeführt werden können:

$$\underset{\text{Chlorsalylsäure}}{C_6H_4Cl^-CO_2H} + KHO = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4(OH)CO_2H} + KCl.$$

2) Metachlorbenzoësäure wird direct aus Benzoësäure durch die Einwirkung von Chlor erhalten. Sie bildet farblose, bei 152° schmelzende Nadeln.

3) Chlordracylsäure, Parachlorbenzoësäure, wird durch Oxydation des Monochlortoluols (1 . 4) erhalten. Sie bildet farblose, bei 237° schmelzende Schuppen.

In gleicher Weise sind die drei Brombenzoësäuren, die drei Jodbenzoësäuren und die drei Nitrobenzoësäuren bekannt.

Nitrobenzoësäuren, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Benzoësäure entsteht hauptsächlich die Metanitrobenzoësäure, die anderen beiden in untergeordneter Menge. Die Metaverbindung bildet bei 141° schmelzende Nadeln, die Orthoverbindung auch durch Oxydation des Orthonitrotoluols zu erhalten, bildet bei 147° schmelzende Prismen, und die Paraverbindung, auch durch Oxydation des Nitrotoluols zu erhalten, stellt bei 238° schmelzende Blättchen dar.

Durch Reduction werden sie in Amidobenzoësäuren verwandelt und liefern unter geeigneten Bedingungen die Oxazo-, Azo- und Hydrazoverbindungen.

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, gehen die Nitrobenzoësäuren über in Oxazobenzoësäuren:

$$C_6H_4(CO_2H) . N_2O . C_6H_4(CO_2H).$$

Natriumamalgam verwandelt die Nitrobenzoësäuren in Azobenzoësäuren, $C_6H_4(CO_2H) . N_2 . C_6H_4(CO_2H)$, welche durch weitere Reductionsmittel in Hydrazobenzoësäuren, $C_6H_4(CO_2H) . NH . NH . C_6H_4(CO_2H)$, übergehen, die durch Silberoxyd wieder in die Azoverbindungen übergeführt werden können.

Ferner sind vier Dinitrobenzoësäuren bekannt, und endlich eine Trinitrobenzoësäure, $C_6H_2(NO_2)_3CO_2H$.

Amidobenzoësäuren, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$. Entsprechend den Nitrobenzoësäuren sind die Amidobenzoësäuren. Alle drei Monamidobenzoësäuren sind bekannt. Sie haben sowohl basischen Charakter, weil sie sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigen, als auch sauren, weil der Carboxylwasserstoff in ihnen leicht durch Metalle ausgetauscht werden kann. Man könnte diese Verbindung vergleichen mit dem Glycocoll (S. 100).

$$CH_2(NH_2^-)COOH \quad \text{Glycocoll}$$
$$C_6H_4(NH_2)^-COOH \quad \text{Amidobenzoësäure,}$$

nur zeigen sie die für die aromatischen Verbindungen charakteristischen Unterschiede.

Die drei Amidobenzoësäuren haben ebenfalls verschiedene Namen:

Orthoamidobenzoësäure, Anthranilsäure, entsteht auch durch Erhitzen von Indigblau mit Kaliumhydrat und Braunstein, krystallisirt in glänzenden gelblichen Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, schmilzt bei 144° und sublimirt unzersetzt. Rasch erhitzt, zerfällt sie zu Anilin und Kohlensäure:

$$C_6H_4(NH_2)CO_2H = C_6H_5NH_2 + CO_2.$$

Metamidobenzoësäure, wird aus der entsprechenden Nitrobenzoësäure vermittelst Ammoniumsulfhydrat dargestellt und bildet farblose Prismen, welche bei 173° schmelzen, unzersetzt sublimiren, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Paramidobenzoësäure, Amidodracylsäure, aus der Nitrodracylsäure durch Ammoniumsulfhydrat dargestellt, bildet farblose Rhomboëder, die bei 186° schmelzen.

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure werden die Amidobenzoësäuren in Diazoverbindungen übergeführt.

Leitet man salpetrige Säure in eine weingeistige Lösung von Amidobenzoësäure, so scheiden sich kleine orangefarbige Krystalle aus, welche die Amidobenzoësäure-Verbindung der Diazobenzoësäure sind:

$$2C_6H_4(CO_2H)NH_2 + HNO_2 = C_6H_4(CO_2H)^{-}N{=}N^{-}NH(CO_2H)C_6H_4 + 2H_2O.$$

Leitet man aber die salpetrige Säure durch eine wässerige Lösung von salpetersaurer Amidobenzoësäure, so erhält man salpetersaure Diazobenzoësäure:

$$C_6H_4(CO_2H)NH_2 . HNO_3 + HNO_2 = C_6H_4(CO_2H)^{-}N{=}N^{-}NO_3 + 2H_2O.$$

In der salpetersauren Diazobenzoësäure kann der Salpetersäurerest NO_3 gegen Cl, HSO_4 etc. ausgetauscht werden, wodurch das Chlorid, das Sulfat etc. der Diazobenzoësäure entsteht. Durch kochendes Wasser werden die Diazobenzoësäure-Verbindungen in gleicher Weise zersetzt wie die Diazobenzole, das Doppelatom Stickstoff entweicht, und Hydroxyl lagert sich an seine Stelle:

$$C_6H_4(CO_2H)^{-}N{=}N^{-}NO_3 + H_2O = C_6H_4(CO_2H)OH + N_2 + HNO_3,$$

man erhält also Oxybenzoësäure.

Von den höher amidirten Benzoësäuren ist nur noch die Diamidobenzoësäure, $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$, zu erwähnen, welche durch Reduction der Dinitrobenzoësäure, $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$, erhalten wird, wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit schwer krystallisirt, durch das Vorwalten der Amidogruppen keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, d. h. sich nicht mehr mit Basen vereinigt, dagegen mit zwei Aequivalenten Säure salzartige Verbindungen liefert.

Wie das Benzol C_6H_6 ein H gegen die Gruppe SO_3H auszutauschen im Stande ist, um Benzolsulfonsäure zu bilden, so kann ein H im Benzolkern der Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$, durch SO_3H ersetzt werden, um Benzoësulfonsäure oder Sulfonbenzoësäure zu liefern.

Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid geben Sulfonbenzoësäure, $C_6H_4.SO_3H.CO_2H$, eine zerfliessliche, leicht zersetzbare Verbindung, welche zweibasisch ist und zwei Reihen von Salzen bildet, von denen das schön krystallisirende saure Bariumsalz erwähnenswerth ist. Die Sulfonbenzoësäure kann nitrirt werden, sie kann ferner ein oder beide OH gegen Cl austauschen, um $C_6H_4\begin{cases}SO_2OH\\COCl\end{cases}$ Sulfonbenzoylchlorid, und $C_6H_4\begin{cases}SO_2Cl\\COCl\end{cases}$ Sulfonbenzoylbichlorid zu liefern, welche ihrerseits mit Ammoniak das Cl gegen NH_2 wiederum austauschen: $C_6H_4\begin{cases}SO_2OH\\CONH_2\end{cases}$ Sulfonbenzaminsäure und $C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\CONH_2\end{cases}$ Sulfonbenzamid.

Wir haben die Benzoësäure und den Benzaldehyd, das Bittermandelöl, als Derivate des Benzylalkohols kennen gelernt, wir haben ferner den Benzylalkohol als wahren Alkohol erkannt, der in seinen charakteristischen Eigenschaften den Alkoholen der Fettkörper gleicht, und wollen nun einige seiner Derivate näher betrachten. Zunächst erhalten wir, wie oben S. 230 bereits erwähnt, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in den Benzylalkohol das Benzylchlorid, wie aus Aethylalkohol das Aethylchlorid:

$$C_6H_5CH_2OH + HCl = C_6H_5CH_2Cl + H_2O.$$

Das Benzylchlorid tauscht, weil es sich wie ein Chlorid der Fettkörper verhält, sein Chlor leicht aus.

Durch Kochen des Benzylchlorids mit Kalilauge wird der Benzylalkohol regenerirt:

$$C_6H_5CH_2Cl + KHO = C_6H_5CH_2OH + KCl.$$

Durch Digeriren mit alkoholischem Ammoniak wird das Benzylchlorid in die salzsauren Verbindungen von Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$, Dibenzylamin, $(C_6H_5CH_2)_2NH$ und Tribenzylamin, $(C_6H_5CH_2)_3N$, übergeführt.

Das Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$, ist eine mit Wasser mischbare, bei 183° siedende Flüssigkeit von stark basischem Charakter; das Dibenzylamin, $(C_6H_5CH_2)_2NH$, ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit; das Tribenzylamin, $(C_6H_5CH_2)_3N$, ist ein bei 91° schmelzender, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper.

Mit Phosphorwasserstoff giebt das Benzylchlorid die entsprechenden Phosphine, Benzylphosphin, $C_6H_5CH_2PH_2$, Dibenzylphosphin, $(C_6H_5CH_2)_2PH$ und Tribenzylphosphin, $(C_6H_5CH_2)_3P$.

Mit Cyankalium liefert das Benzylchlorid das Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$, welches durch Kochen mit Kali eine der Benzoësäure homologe Säure liefert: $C_6H_5CH_2COOH$, die Alphatoluylsäure oder Phenylessigsäure:

$$C_6H_5CH_2CN + 2H_2O = C_6H_5CH_2COOH + NH_3.$$

Durch Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumsulfhydrat ist die dem Benzylalkohol entsprechende Schwefelverbindung, das Mercaptan der Benzylreihe, dargestellt worden, welches Benzylsulfhydrat heisst:

$$C_6H_5CH_2Cl + KHS = C_6H_5CH_2SH + KCl.$$

Es ist ein farbloses, widrig riechendes Oel, welches in seinen Eigenschaften dem Aethylmercaptan gleicht. Auch das Benzylsulfid, $(C_6H_5CH_2)_2S$, und das Benzylbisulfid, $(C_6H_5CH_2)_2S_2$ sind dargestellt worden.

Von der Benzoësäure leitet sich noch ein Körper ab, der im thierischen Organismus gebildet wird und Benzoylglycocoll ist. Man nennt ihn Hippursäure, $C_9H_9NO_3$:

$$\text{Glycocoll} = C_2H_5NO_2 = \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

$$\text{Hippursäure} = C_9H_9NO_3 = \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ NH-CO.C_6H_5. \end{array}$$

Die **Hippursäure** kommt als Natrium- und Calciumsalz im Harn der Grasfresser vor und dankt ihren Ursprung dort jedenfalls der Benzoësäure oder einer im Organismus in Benzoësäure sich verwandelnden Substanz, denn nach dem Genuss von Benzoësäure ist stets im Harn Hippursäure vorhanden, und zwar wird die ganze Menge der genossenen Benzoësäure in Form von Hippursäure durch den Harn wieder ausgeschieden. Sie krystallisirt in dicken Nadeln, schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ist schwer löslich in Wasser, bildet aber lösliche Salze. Sie ist einbasisch. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycocoll und Benzoësäure:

$$\begin{matrix} CH_2\text{-}COOH \\ | \\ NH\text{-}CO.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = CH_2(NH_2)COOH + C_6H_5COOH.$$

Sie kann auch künstlich aus Benzoylchlorid und Glycocoll-Silber dargestellt werden:

$$C_6H_5COCl + \begin{matrix} CH_2\text{-}COOH \\ | \\ NHAg \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\text{-}COOH \\ | \\ NH\text{-}COC_6H_5 \end{matrix} + AgCl.$$

Durch salpetrige Säure wird das zweiwerthige Imid NH durch O ersetzt, man erhält alsdann die Benzoylglycolsäure, $\begin{matrix} CH_2\text{-}COOH \\ | \\ O\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \end{matrix}$ oder $C_9H_8O_4$, also Glycolsäure, in welcher der alkoholische Wasserstoff durch Benzoyl vertreten ist. Der Hippursäureäther, $\begin{matrix} CH_2\text{-}COOC_2H_5 \\ | \\ NH\text{-}CO\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$, und aus diesem das Hippuramid, $\begin{matrix} CH_2\text{-}CONH_2 \\ | \\ NH\text{-}CO.C_6H_5 \end{matrix}$, sind ebenfalls leicht darstellbar.

Wir übergehen sehr viele Derivate des Benzyls, weil ihre Entstehungsweisen ganz analog sind denen der Aethylderivate.

Dihydroxylderivate des Toluols sind nach der Theorie neun möglich, sechs von der Constitution $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ und drei von der Constitution $C_6H_4(OH)(CH_2OH)$. Die sechs ersteren würden den Dihydroxylderivaten des Benzols entsprechen, sie würden dem Hydrochinon, Brenzcatechin etc. ähnlich sein, die drei letzteren dagegen würden sowohl phenolartigen als alkoholischen Charakter zeigen.

Von allen diesen sind nur wenige Verbindungen bekannt. Zu den sechs ersteren gehört das Orcin, $C_6H_3(OH)(OH)CH_3$ oder $C_7H_8O_2$, welches das Zersetzungsproduct mancher Flechtenfarbstoffe (Roccella- und Lecanorarten) ist.

Es ist eine in Prismen krystallisirende Substanz, die bei 86^0 schmilzt und bei 290^0 siedet, wird durch Eisenchlorid schwarz-violett gefärbt und färbt sich an der Luft durch theilweise Oxydation röthlich. Wenn es mit Ammoniak übergossen an der Luft stehen bleibt, so bildet sich ein rother Farbstoff Orceïn, eine schwache Säure, die in Alkalien mit Purpurfarbe löslich ist, durch Säuren aber wieder als rothes Pulver gefällt wird. Das Orceïn bildet den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Orseille bekannten Farbstoffe.

Lässt man neben Ammoniak zugleich Natriumcarbonat auf Orcin bei Luftzutritt einwirken, so erhält man eine blauviolette Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren ein rothes Pulver gefällt wird. Es ist das der Lakmus.

Ein Methyläther des dem Brenzcatechin entsprechenden Dihydroxylderivates des Toluols ist das Kreosol, $C_6H_3.CH_3.OH.OCH_3$ oder $C_8H_{10}O_2$, welches neben dem Monomethyläther des Brenzcatechins selbst, dem Guajacol, $C_6H_4.OH.OCH_3$, in den Destillationsproducten des Buchenholzes, dem Buchenholztheer, vorkommt. Beide sind Oele, die mit den meisten Metalllösungen Niederschläge erzeugen.

Mit chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure liefern sie dem Chloranil homologe Verbindungen $C_7H_2Cl_4O_2$ und $C_8H_4Cl_4O_2$.

Unter dem Namen Kreosot kommen zwei Producte in den Handel, die wesentlich von einander verschieden sind:

1) Steinkohlentheerkreosot, überwiegend aus Phenol bestehend, neben geringen Mengen von Kreosol und Guajacol, Brenzcatechin und Phlorol. Das sog. krystallisirte Kreosot ist nichts anderes als Phenol.

2) Buchenholztheerkreosot, vornehmlich aus Kreosol und Guajacol bestehend.

Gechlortes Chinon und Hydrochinon des Toluols können in derselben Weise dargestellt werden wie die gechlorten Chinone des Benzols. So sind das Trichlortoluchinon $C_6Cl_3.CH_3.O_2$ und Trichlortoluhydrochinon, $C_6Cl_3(CH_3)(OH)_2$, nebst ihren Derivaten erhalten worden.

Von der oben erwähnten zweiten Gattung von Dihydroxylderivaten des Toluols, welche zum Theil Phenole und zum Theil eigentliche Alkohole sind, sind alle drei bekannt, der Orthooxybenzylalkohol oder Salicylalkohol, der Metaoxybenzylalkohol und der Paraoxybenzylalkohol. Von allen dreien, welche die Zusammensetzung $C_6H_4.OH.CH_2OH$ besitzen, sind auch die Aldehyde ($C_6H_4.OH.CHO$) und die Säuren ($C_6H_4.OH.CO_2H$) bekannt.

Der Salicylalkohol oder das Saligenin, $C_7H_8O_2$, Orthooxybenzylalkohol, wird aus dem Salicin, einem in der Weidenrinde vorkommenden Glycosid, beim Behandeln desselben mit einem Ferment dargestellt:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2}.$$

Das Saligenin krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, die bei 82^0 schmelzen, ist schwer löslich in Wasser, wird durch Eisenchlorid blau gefärbt und geht durch Oxydation in Salicylaldehyd und Salicylsäure über. Durch verdünnte Säuren wird es in ein Harz Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$, verwandelt.

Salicylaldehyd oder salicylige Säure, $C_7H_6O_2$, kommt in der *Spiraea ulmaria* vor, entsteht aus dem Salicin durch Oxydationsmittel und neben Paroxybenzaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung:

$$CHCl_3 + C_6H_5(OH) + 4\,NaHO$$
$$= C_6H_4(ONa)CHO + 3NaCl + 3H_2O.$$

Durch die Einwirkung von Natriumhydrat auf Chloroform entsteht Ameisensäure:

$$CHCl_3 + 3NaHO = CHOOH + H_2O + 3NaCl,$$

welche in statu nascendi unter Austritt von H_2O mit Phenol sich vereinigt:

$$C_6H_5(OH) + CHOOH = C_6H_4(OH).CHO + H_2O.$$

Es entspricht diese Reaction vollständig der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf die aromatischen Verbindungen, namentlich aber der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium (s. bei Salicylsäure), nur dass in letzterem Falle die Säure, hier der Aldehyd, gebildet wird.

Es ist eine nach Bittermandelöl riechende, bei 196^0 siedende, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche schwach saure Eigenschaften besitzt, doch als Aldehyd sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet, Eisenchlorid violettroth färbt und durch Chlor, Brom und Salpetersäure in Substitutionsproducte verwandelt wird. Die salicylige Säure ist der Benzoësäure isomer.

Salicylsäure, $C_7H_6O_3$, bildet als Methyläther den Hauptbestandtheil des Wintergreenöls (Oel aus *Gaultheria procumbens*). Sie entsteht durch Schmelzen von Salicin oder Cumarin mit Kaliumhydrat und bildet eine in Prismen krystallisirende, bei 156^0 schmelzende Substanz, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich ist. Sie ist eigentlich eine einbasische Säure, vereinigt sich aber, da sie zugleich ein Phenol ist, mit zwei Aequivalenten einer starken Base (Alkali und Erdalkali). Ihre Salze geben mit

Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit Kalk destillirt zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure:

$$C_6H_4(OH)CO_2H = C_6H_5(OH) + CO_2.$$

Die Salicylsäure kann auch synthetisch dargestellt werden: Trägt man in heisses Phenol Natrium in kleinen Stücken ein, während man zu gleicher Zeit Kohlensäure hindurch leitet, so entsteht salicylsaures Natrium:

$$C_6H_5OH + 2Na + CO_2 = C_6H_4(ONa)CO_2Na + 2H.$$

Ebenso entsteht salicylsaures Natrium, wenn trockenes Phenolnatrium C_6H_5ONa (welches aus Phenol und Natriumhydrat dargestellt wird), im Kohlensäurestrom auf 180° erhitzt wird. Dabei wird zu gleicher Zeit die Hälfte des Phenols regenerirt:

$$2\,C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4(ONa)CO_2Na + C_6H_5OH.$$

Endlich entsteht salicylsaures Natrium, wenn Phenolnatrium mit Kohlensäure gesättigt und dann im verschlossenen Gefäss auf 120—140° erhitzt wird. Hierbei bildet sich zuerst Phenylnatriumcarbonat, welches in höherer Temperatur in salicylsaures Natrium sich umlagert:

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_5O.COONa$$
$$C_6H_5O.COONa = C_6H_4(OH).COONa.$$

Diese letztere Methode wird zur fabrikmässigen Darstellung der Salicylsäure benutzt. Die Salicylsäure besitzt weder Geruch noch Geschmack, wirkt desinficirend und wird daher in der Medicin als Desinfectionsmittel (statt des Phenols) verwendet.

Mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert sie Substitutionsproducte, ferner ist ihr Anhydrid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right>$ dargestellt worden.

Aus der Nitrosalicylsäure, $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2H$, welche aus Salicin mit Salpetersäure erhalten wird, entsteht durch Reduction die Amidosalicylsäure, welche noch schwach saure Eigenschaften besitzt.

Aus dem Gaultheriaöl erhält man durch Einwirkung von Ammoniak Salicylamid, $C_6H_4(OH)CO(NH_2)$, welches in bei 132° schmelzenden Blättchen krystallisirt und bei 290° unter Zersetzung siedet. Dabei entsteht unter Austritt von Wasser Salicylimid: $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}$:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CONH_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix} + H_2O,$$

welches eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz ist.

Oxybenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}1\ OH\\3\ CO_2H\end{cases} = C_7H_6O_3$.

Die Amidobenzoësäure liefert, wie wir oben gesehen haben, (S. 243), mit salpetriger Säure Diazobenzoësäurenitrat, und dieses zerfällt mit Wasser in Oxybenzoësäure. In gleicher Weise entsteht durch Schmelzen von Metasulfonbenzoësäure mit Kaliumhydrat Metoxybenzoësäure.

Die Oxybenzoësäure bildet kleine, farblose, undeutliche Krystalle, die bei 200° schmelzen und in Wasser wenig löslich sind. Sie ist eine einbasische Säure und liefert leicht Substitutionsproducte. Ihre Salze färben nicht Eisenchloridlösung. Durch Reductionsmittel wird sie in ihren bei 104° schmelzenden und bei 240° siedenden Aldehyd, $C_6H_4OH.CHO$ (1.3), schliesslich in ihren Alkohol, welcher bei 67° schmilzt und bei 300° unter Zersetzung siedet, $C_6H_4.OH.CH_2OH$ übergeführt.

Paroxybenzaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}1\ OH\\4\ CHO\end{cases}$, entsteht neben Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol und wird dadurch von diesem getrennt, dass man die angesäuerte Flüssigkeit mit Wasser destillirt, wobei der Salicylaldehyd mit den Wasserdämpfen überdestillirt, während der Paroxybenzaldehyd zurückbleibt und beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt. Er bildet bei 115—116° schmelzende Nadeln, ist schwer in Wasser löslich und färbt Eisenchlorid schmutzig violett. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht er in den bei 197° schmelzenden Paroxybenzylalkohol über.

Paroxybenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}1\ OH\\4\ CO_2H\end{cases} = C_7H_6O_3$, entsteht in derselben Weise aus Amidodracylsäure, wie die Oxybenzoësäure aus der Amidobenzoësäure. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 200—210°, wie die Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure entsteht. Sie krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 210° schmelzen. In ihren sonstigen Reactionen verhält sie sich den ihr isomeren Säuren analog.

Die Methyläther des Paroxybenzylalkohols, Paroxybenzaldehyds und der Paroxybenzoësäure sind schon seit längerer Zeit bekannt und zuerst aus dem Anisöl dargestellt worden.

Sie haben daher die Namen Anisalkohol, Anisaldehyd und Anissäure erhalten: $C_6H_4(OCH_3)CH_2OH$ Anisalkohol; $C_6H_4(OCH_3).CHO$ Anisaldehyd; $C_6H_4(OCH_3).CO_2H$ Anissäure.

Anisalkohol, $C_6H_4.OCH_3.CH_2OH = C_8H_{10}O_2$, wird aus dem Anisaldehyd mittelst Natriumamalgam dargestellt und bildet farblose Nadeln, die bei 25° schmelzen und bei 258° sieden.

Anisaldehyd oder Anisylige Säure, $C_6H_4(OCH_3)CHO = C_8H_8O_2$, wird aus dem Anisöl und Fenchelöl durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist eine farblose, bei 248° siedende Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch, die mit sauren, schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen liefert, und leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, in Anissäure übergeht.

Die Anissäure, $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$, wird aus dem Anisaldehyd oder direct aus dem Anisöl dargestellt, ist auch durch Methylirung der Paroxybenzoësäure erzeugt worden, und bildet farblose, bei 185° schmelzende Nadeln.

Von weiteren hydroxylirten Producten des Toluols sind nur die Carbonsäuren von grösserer Wichtigkeit:

1) Von den sechs theoretisch möglichen Säuren: $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\CO_2H\end{cases}$ sind erwähnenswerth: Oxysalicylsäure, die Paraoxysalicylsäure und die Protocatechusäure.

Die Oxysalicylsäure und die Paraoxysalicylsäure sind aus den entsprechenden Amiden der Salicylsäure und der Oxybenzoësäure dargestellt worden, indem man die Amide in die Diazoverbindungen, und diese in die Hydroxylverbindungen verwandelte. Die Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$, ist das Zersetzungsproduct vieler Gerbsäuren (Catechin etc.) und krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in farblosen Nadeln, die bei 199° schmelzen und dann in Kohlensäure und Brenzcatechin zerfallen.

Der Dimethyläther der Protocatechusäure $C_6H_3\begin{cases}(OCH_3)_2,\\CO_2H\end{cases}$ die Veratrumsäure, kommt im Sabadillsamen vor und bildet bei 180° schmelzende Nadeln.

Ein der Protocatechusäure nahestehender Körper, der Methyläther des Aldehyds derselben, ist der in der Vanille vorkommende und V a n i l l i n genannte Stoff: $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\CHO\end{cases}$.

Das Vanillin entsteht durch Oxydation des aus dem Coniferin (s. später) erhaltenen Körpers $C_{10}H_{12}O_3$ und ist ein in Nadeln krystallisirender, intensiv nach Vanille riechender, bei 80° schmelzender Körper.

Das aus dem Coniferin direct zu erhaltende Spaltungsproduct, welches die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_3$ besitzt, ist wahrscheinlich $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\CH{=}CH{-}CH_2OH\end{cases}$ constituirt, und würde alsdann zum Zimmtalkohol (s. später) in naher Beziehung stehen. Die Oxysalicylsäure ihrerseits entsteht durch Einwirkung schmelzenden Kaliumhydrats auf einen in der Enzianwurzel (*Gentiana lutea*) vorkommenden Stoff $C_{14}H_{10}O_5$, G e n t i s i n genannt.

Bei der Destillation zerfallen die
Oxysalicylsäure in Kohlensäure und Hydrochinon,
Protocatechusäure in Kohlensäure und Brenzcatechin,
Paraoxysalicylsäure in Kohlensäure und Resorcin:

$$C_6H_3(OH)_2CO_2H = CO_2 + C_6H_4(OH)_2.$$

Ferner 2) als letztes Hydroxylderivat die **Gallussäure** $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases} = C_7H_6O_5$. Die Gallussäure entsteht aus der Gerbsäure oder Digallussäure, krystallisirt mit einem Mol. Wasser in feinen, glänzenden farblosen Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei 200° schmelzen, besitzt einen schwach säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack, giebt mit Eisenoxydsalzen eine schwarzblaue Färbung, fällt aber nicht Leimlösung. Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Sie ist eigentlich eine einbasische Säure, kann aber alle vier Hydroxylwasserstoffe gegen Metalle austauschen. Durch Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und P y r o g a l l u s s ä u r e:

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases} = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Die Salze der Gallussäure ziehen aus der Luft Sauerstoff an, um sich höher zu oxydiren, aus Silber- und Goldsalzen werden sofort die Metalle durch sie ausgeschieden, und man wendet die Gallussäure deshalb in der Photographie an.

Digallussäure, (Gerbsäure, Tannin) $C_{14}H_{10}O_9$, ein Aether der Gallussäure ($C_6H_2(OH)_3 . CO . O . C_6H_2(OH)_2 . CO_2H$ ist in den Galläpfeln, dem Sumach und vielen anderen Pflanzen enthalten und kann auch aus der Gallussäure, durch Erhitzen derselben mit Phosphoroxychlorid oder mit einer Lösung von Arsensäure dargestellt werden. Gewöhnlich wird sie aus den Galläpfeln durch Ausziehen derselben mit weingeisthaltigem Aether dargestellt. Sie ist eine amorphe Masse von zusammenziehendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief blauschwarze Fällung. Aus ihrer Lösung wird sie durch Leimlösung, durch Brechweinstein, namentlich aber durch thierische Haut, welche dadurch in Leder verwandelt wird, gefällt.

Ihr ähnlich sind die Gerbsäuren, welche in der Eichenrinde, in der Chinarinde, im Catechu, in der Farnwurzel, der Tormentillwurzel, im Gelbholz, in den Kaffeebohnen etc. enthalten sind. Dieselben sind jedoch theilweise noch nicht genauer untersucht.

Amidoderivate des Toluols. Wir haben bereits ein Amidoderivat des Toluols kennen gelernt, das Benzylamin, $C_6H_5 . CH_2(NH_2)$. In diesem befindet sich die Amidogruppe in der Seitenkette. Wenn jedoch die Amidogruppe im Benzolkern selbst Wasserstoff vertritt, so haben wir für das erste Amidoproduct schon drei Isomere. Sie heissen Toluidine, sind in jeder Beziehung dem Anilin sehr ähnlich und werden nach der gewöhnlichen Methode, durch Reduction der Nitrotoluole, dargestellt.

Aus den beiden flüssigen Nitrotoluolen erhält man zwei bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Toluidine, Orthotoluidin und Metatoluidin, welche beide bei 198° sieden und mit Chlorkalklösung eine violette Färbung erzeugen; aus dem dritten Nitrotoluol, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, erhält man auch ein krystallisirendes Toluidin, das Paratoluidin, welches bei 45° schmilzt und ebenfalls bei 198° siedet.

Alle drei Toluidine liefern ebenso zahlreiche Derivate, als das Anilin, welche unter einander isomer sind und sich von den entsprechenden Anilinderivaten durch das Plus von CH_2 unterscheiden. Wir wollen sie hier übergehen.

Im Anschluss an das Toluidin sei hier eine Anzahl sehr complicirter Verbindungen beschrieben, welche als Farbstoffe in den Gewerben eine wichtige Rolle spielen und durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Toluidin (hochsiedendes Anilin) mit schwach oxydirenden Mitteln dargestellt werden. Sie haben den Namen Anilinfarbstoffe.

Der einfachste dieser Farbstoffe, aus welchem die anderen zum grossen Theil dargestellt werden, ist das Fuchsin, und wird durch Erhitzen des sog. käuflichen Anilins mit Arsensäure, Quecksilberchlorid, Nitrobenzol etc. gewonnen.

Das Fuchsin ist gewöhnlich entweder das salzsaure, oder schwefelsaure oder essigsaure Salz der in freiem Zustande nicht existirenden Base $C_{20}H_{19}N_3$ Rosanilin, und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$ etc. Es krystallisirt in rhombischen Tafeln von prächtiger, metallisch glänzender, grüner Farbe, ist wenig löslich in Wasser, leicht mit intensiv rother Farbe, löslich in Weingeist. Es färbt Wolle und Seide roth. Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Fuchsins verschwindet die rothe Farbe, und beim Auflösen desselben in heisser concentrirter Salzsäure scheidet sich das dreifach salzsaure Salz $C_{20}H_{19}N_3 . 3HCl$ in gelbbraunen Nadeln ab, die beim Erhitzen und durch Wasser leicht sich in Fuchsin zurückverwandeln.

Wird die Lösung des Fuchsins, am besten des essigsauren Salzes, mit Ammoniak versetzt, so erhält man einen in reinem Zustande völlig farblosen Niederschlag, welcher, weil er äusserst leicht durch Säuren und schon durch die Kohlensäure der Luft unter Rothfärbung in Fuchsin sich zurückverwandelt, als die freie Base des Fuchsins betrachtet und Rosanilin genannt wurde. Er hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{21}N_3O = C_{20}H_{19}N_3 + H_2O$. Durch Wasserstoff *in statu nascente,* z. B. Zink- und Salzsäure, wird das Fuchsin in eine um 2H reichere Verbindung übergeführt, in das nicht gefärbte Salz der ebenfalls farblosen Base $C_{20}H_{21}N_3$, welche deshalb den Namen Leukanilin erhalten hat.

Das Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$ leitet sich von einem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ her, dem die Constitution

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH-C_6H_4CH_3$$

Diphenyltolylmethan, zukommt und ist das Triamidoderivat desselben:

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6H_4 \\ NH_2 . C_6H_4 \end{matrix} > CH - C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} .$$

Das Rosanilinhydrat $C_{20}H_{21}N_3O$ dagegen ist das Hydroxylderivat des Leukanilins mit der Constitution $(NH_2.C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_3.CH_3.NH_2$, und die Verbindung $C_{20}H_{19}N_3$ endlich, deren Salze die Fuchsine sind, ist ein eigenthümliches Condensationsproduct des Rosanilins, entstanden durch Wasserabspaltung desselben:

$$\begin{matrix} NH_2 . C_6H_4 \\ NH_2 . C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_3 . CH_3 \\ | \\ NH \end{matrix} .$$

Durch Oxydation gehen die Salze des Leukanilins wieder in Fuchsine über.

Man sieht leicht, dass dem Fuchsin ähnliche Stoffe entstehen müssen, wenn statt des Toluidins höher methylirte Aniline mit schwach oxydirenden Stoffen erhitzt werden.

Die mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome können leicht durch Kohlenstoffreste ersetzt werden. So erhält man durch Erhitzen von Rosanilin mit Chlor- oder Jodmethyl das Methylviolett, welches auch durch Erhitzen von Dimethylanilin mit salpetersaurem Kupfer und Kochsalz gewonnen werden kann. Es ist $C_{20}H_{14}(CH_3)_5 . N_3 . HCl$ zusammengesetzt. Entsprechend gefärbt und zusammengesetzt ist das Aethylviolett. Dagegen entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Fuchsin auf 180° ein blauer Farbstoff, das Anilinblau, welches triphenylirtes Fuchsin ist:

$$C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . HCl.$$

Das Methylviolett ist in trockenem Zustande goldgelb, das Anilinblau ein kupferglänzendes, bläulich braunes Pulver.

Zu erwähnen ist noch das sog. Jodgrün, welches die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}(CH_3)_5N_3 . CH_3Cl + H_2O$ besitzt und in Prismen mit prächtigem, cantharidengrünem Metallglanz krystallisirt. Es wird durch Erhitzen von essigsaurem Rosanilin, Chlormethyl und Methylalkohol dargestellt.

Neben dem Fuchsin entsteht bei der Einwirkung von Arsensäure etc. auf toluidinhaltiges Anilin das Salz einer anderen Base, welche wegen der gelben Farbe ihrer Salze Chrysanilin heisst: $C_{20}H_{17}N_3$.

Das Chrysanilin vereinigt sich mit einem und mit zwei Aequivalenten Säure zu Salzen.

Wir haben also:

Chrysanilin	$C_{20}H_{17}N_3$
Rosanilin	$C_{20}H_{19}N_3$
Leukanilin	$C_{20}H_{21}N_3$

und aus dem Rosanilin:

Pentamethylrosanilin	$C_{20}H_{14}(CH_3)_5N_3$	} Anilinviolett
Pentaäthylrosanilin	$C_{20}H_{14}(C_2H_5)_5N_3$	} gebend
Triphenylrosanilin	$C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$	Anilinblau gebend.

Ferner ist ein unter dem Namen Mauve in der Technik bezeichneter violetter Farbstoff zu erwähnen, das salzsaure Salz des Mauveïns, $C_{27}H_{24}N_4$, welches durch Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. von chromsaurem Kalium, auf toluidinhaltiges Anilin erhalten wird. Seine Constitution ist nicht mit Sicherheit bekannt.

Wird die Lösung von Anilin in Chlorwasserstoffsäure mit Kupferchlorid und chlorsaurem Kalium versetzt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der an der Luft sich höher oxydirt und schwarz wird, Anilinschwarz. Die Zusammensetzung desselben ist noch nicht ermittelt.

Zum Rosanilin in naher Beziehung steht die Rosolsäure $C_{19}H_{14}O_3$ und $C_{20}H_{16}O_3$, entweder $\begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ C_6H_4(OH) \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ O \end{matrix}$ oder

$\begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ C_6H_4(OH) \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} C_6H_3 \,.\, CH_3 \\ | \\ O \end{matrix}$. Sie entsteht beim Erwärmen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 150^0, bildet stark glänzende rothe Prismen mit blauem oder grünem Reflex, schmilzt unter Zersetzung oberhalb 220^0 und wird durch reducirende Stoffe in Leukorosolsäure $C_{19}H_{16}O_3$ oder $C_{20}H_{18}O_3$ verwandelt, welche aus Essigsäure in farblosen dicken Prismen krystallisirt.

Die Leukorosolsäure ist das Trihydroxylderivat des Diphenyltolylmethans, die Rosolsäure selbst das Oxydationsproduct desselben.

Xylol.

Von den Benzolderivaten, welche mehr Kohlenwasserstoffreste als ein Methyl enthalten, können wir nur die wichtigsten hervorheben. Sind zwei H des Benzols durch Methyl ausgetauscht, so erhält man je nach der gegenseitigen Stellung

der beiden Methyle drei isomere Körper, die Dimethylbenzole: $C_6H_4(CH_3)_2$ oder C_8H_{10}. Mit ihnen ist endlich noch das Aethylbenzol $C_6H_5(C_2H_5)$ oder C_8H_{10} isomer.

Die Dimethylbenzole sind künstlich dargestellt worden, kommen aber auch im Steinkohlentheer neben Benzol und Toluol vor, sie heissen Xylole. Das Aethylbenzol ist nur künstlich erhalten worden. Die Dimethylbenzole werden aus dem betreffenden Chlor- oder Bromtoluol und Jodmethyl mittelst Natrium, das Aethylbenzol aus Chlorbenzol und Jodäthyl mittelst Natrium dargestellt. Die Xylole sieden bei etwa 140°, das Aethylbenzol bei 134°, und gleichen in ihren Eigenschaften dem Benzol und Toluol. Es sind Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrosubstitutionsproducte dieser Kohlenwasserstoffe bekannt.

Die Phenole der Xylole und des Aethylbenzols sind zum Theil bekannt. Sie besitzen die für alle Phenole charakteristischen Eigenschaften, unterscheiden sich aber vom eigentlichen Phenol, C_6H_6O, so wenig, dass sie übergangen werden können. Ebenso braucht ein von einem Dimethylbenzol sich herleitender Alkohol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2OH\end{cases}$, welcher Tolylalkohol heisst, hier nicht näher beschrieben zu werden.

Höheres Interesse gewähren die von den Xylolen und dem Aethylbenzol sich herleitenden Säuren:

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{CO_2H},\quad C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CO_2H}\quad \text{und}\quad C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,CO_2H.$$

Behandelt man nämlich ein Dimethylbenzol mit oxydirenden Mitteln, so wird das Methyl in Carboxyl oxydirt, und man erhält je nach der Energie der Oxydation:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}\ \text{Toluylsäure,}$$

$$\text{oder}\ C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}\ \text{Phtalsäure.}$$

Versucht man das Aethylbenzol zu oxydiren, so wird der Kohlenstoff des Aethyls, welcher mit dem Benzolkern verbunden ist, oxydirt, und man erhält neben Kohlensäure Benzoësäure:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 + 3O_2 = C_6H_5COOH + CO_2 + 2H_2O.$$

Es ist aber eine den drei Toluylsäuren isomere Säure des Aethylbenzols bekannt, die Phenylessigsäure, oder Alphatoluylsäure, $C_6H_5{-}CH_2{-}COOH$.

Es giebt demnach drei Toluylsäuren und drei Phtalsäuren, und den Toluylsäuren schliesst sich noch die Alphatoluylsäure an.

Die Orthotoluylsäure $C_8H_8O_2$ bildet lange, feine, bei 102° schmelzende Nadeln, die Metatoluylsäure bildet farblose, bei 109° schmelzende Nadeln und die Paratoluylsäure farblose, bei 178° schmelzende Nadeln.

Die Alphatoluylsäure entsteht beim Kochen des Benzylcyanids mit Kalilauge, bildet der Benzoësäure ähnliche Blätter, schmilzt bei 76.5° und siedet unzersetzt bei 261—262°.

Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure werden die drei Toluylsäuren in die drei entsprechenden Phtalsäuren, die Alphatoluylsäure in Benzoësäure übergeführt.

An die Alphatoluylsäure oder Phenylessigsäure reiht sich die Phenylglycolsäure oder Mandelsäure an: $C_6H_5.CH(OH).COOH$, diese steht also zur Phenylessigsäure in demselben Verhältniss, wie die Glycolsäure zur Essigsäure:

$C_6H_5.CH_2.COOH$ Phenylessigsäure	$C_6H_5.CH(OH).COOH$ Phenylglycolsäure
$H.CH_2.COOH$ Essigsäure	$H.CH(OH).COOH.$ Glycolsäure

Die Mandelsäure wird durch Kochen eines Gemisches von Bittermandelöl und Blausäure mit Salzsäure dargestellt:

$$C_6H_5.CHO + CNH + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).COOH + NH_3,$$

also in analoger Reaction wie die Milchsäure aus dem Acetaldehyd (s. S. 117). Sie bildet bei 115° schmelzende Tafeln oder Prismen.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht sie zunächst in Phenylglyoxylsäure, dann in Bittermandelöl und Kohlensäure, schliesslich in Benzoësäure über; durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure wird sie in Alphatoluylsäure übergeführt.

Die Phenylglyoxylsäure $C_6H_5.CO.CO_2H$, auch durch Zersetzen des Benzoylcyanids zu erhalten, bildet bei 66° schmelzende Krystalle.

Werden die Toluylsäuren mit Oxydationsmitteln behandelt, so wird, wie oben erwähnt, auch das zweite Methyl in Carboxyl verwandelt, es entstehen dann Verbindungen von der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$. Diese Dicarbonsäuren des Benzols heissen Phtalsäuren, sind zweibasisch und sind in den drei möglichen isomeren Gliedern bekannt.

1) Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, ist die Orthoverbindung und wird am besten aus einem Kohlenwasserstoff

Naphtalin $C_{10}H_8$ (den wir später kennen lernen werden) durch Oxydation mittelst Salpetersäure dargestellt. Sie ist eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche zweibasische Säure, welche beim Erhitzen zuerst (bei 178°) schmilzt und dann in Wasser und Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O$, zerfällt. Es sind verschiedene Chlor- und Nitrosubstitutionsproducte von ihr bekannt. Das Phtalsäureanhydrid bildet lange, glänzende Nadeln, schmilzt bei 127° und siedet bei 277°.

2) Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, ist die Metaverbindung und wird am besten durch Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Xylols dargestellt. Sie ist eine in feinen Nadeln krystallisirende, erst über 300° schmelzende Säure, die auch in heissem Wasser schwierig löslich ist.

3) Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, ist die Paraverbindung und wird neben der Isophtalsäure bei der Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Xylols erhalten. Sie bildet ein amorphes Pulver, das erst in hoher Temperatur ohne zu schmelzen sublimirt.

Alle drei Phtalsäuren liefern bei der Destillation mit Kalk Benzol:

$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2CO_2.$$

Von den vielen anderen Derivaten der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} wollen wir nur noch die Amidoproducte kurz erwähnen. Das im Steinkohlentheer enthaltene Gemenge von Dimethylbenzolen, die Xylole, sind durch Salpetersäure in die Nitroxylole, und diese durch Reduction in Amidoxylole übergeführt worden. Natürlich bilden diese Amidoxylole ein Gemenge von einander ausserordentlich ähnlichen isomeren Stoffen, deren Trennung schwer gelingt, und welche den gemeinschaftlichen Namen Xylidin tragen. Das Xylidin ist eine dem Anilin sehr ähnliche, bei 216° siedende, ölige Flüssigkeit, welche unter dem Einfluss derselben chemischen Agentien analoge Abkömmlinge wie das Anilin liefert. Das Xylidin besitzt wie das Anilin basische Eigenschaften.

Erhitzt man Phtalsäureanhydrid mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure, so entsteht Phenolphtaleïn

$$C_{20}H_{14}O_4 = \begin{matrix}C_6H_4(OH)\\C_6H_4(OH)\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4.CO\\O\end{matrix}$$

als ein gelblich weisses Pulver, welches in Alkalien mit rother Farbe sich löst. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub nimmt es 2H auf und verwandelt sich in Phenolphtalin:

$$C_{20}H_{16}O_4 = \frac{C_6H_4(OH)}{C_6H_4(OH)} > C < \frac{C_6H_4CO_2H}{H}$$

eine in kleinen Nadeln krystallisirende, leicht wieder zu Phtaleïn oxydirbare Verbindung. Dieselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe, und Wasser scheidet aus dieser Lösung das Phenolphtalidin, $C_{20}H_{14}O_3$, als gelblich grünen amorphen Niederschlag aus. Durch Behandlung mit oxydirenden Substanzen geht das Phtalidin in Phenolphtalideïn, $C_{20}H_{14}O_4$, über, welches mit dem Phtaleïn isomer ist.

Das Phenolphtaleïn wird wegen der Intensität, mit welcher es durch die geringsten Spuren freien Alkalis selbst in den verdünntesten Lösungen roth gefärbt wird, als Indicator bei der Titrirung von Säuren benutzt.

Wie das Phenol selbst verhalten sich die verschiedenen Hydroxylderivate des Benzols, so das Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, das Orcin, das Pyrogallol etc.

Von grösserer Wichtigkeit sind folgende Verbindungen:

Resorcinphtaleïnanhydrid, Fluoresceïn,

$$C_{20}H_{12}O_5 = O < \frac{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)} > C < \frac{C_6H_4.CO}{O\rule{2em}{0.4pt}|}$$

durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin auf 200° dargestellt, ist ein gelbrothes Pulver, das in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe sich leicht löst und in verdünnter Lösung schöne gelbgrüne Fluorescenz besitzt. Durch Brom wird es in Tetrabromfluoresceïn, Eosin $C_{20}H_8Br_4O_5$ verwandelt, welches in fleischfarbenen Krystallen aus Weingeist krystallisirt, eine ziemlich starke zweibasische Säure ist und schön krystallisirende Salze liefert. Seine alkoholische Lösung erlangt durch den geringsten Zusatz eines Alkalis eine schöne gelbgrüne Fluorescenz. Das Kaliumsalz, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$, krystallisirt mit verschiedenem Wassergehalt, ist leicht in Wasser löslich und ist ein sehr geschätzter Farbstoff.

Das Fluoresceïn spaltet beim Eindampfen mit überschüssiger Natronlauge 1 Mol. Resorcin ab und geht in Monoresorcinphtaleïn $C_{14}H_{10}O_5$ über. Das Eosin liefert bei gleicher Behandlung das Dibrommonoresorcinphtaleïn, $C_6H_4 < \frac{CO.C_6HBr_2(OH)_2}{COOH}$.

Pyrogallol liefert mit Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen auf 200° das Galleïn, $C_{20}H_{12}O_8$, als braunrothes Pulver, welches in

Kali- und Natronlauge mit blauer, in Ammoniak mit violetter Farbe sich löst, bei 180° unter Wasserabspaltung in das Galleïnanhydrid, $C_{20}H_{10}O_7$, und durch nascirenden Wasserstoff in das Gallin, $C_{20}H_{14}O_7$, verwandelt wird.

Wie leicht aus den Formeln zu ersehen ist, leiten sich die Phtaleïne von dem Triphenylmethan $(C_6H_5)(C_6H_5)>C<(C_6H_5)(H)$ ab und stehen in naher Beziehung zu den Rosolsäuren und durch diese zu den Rosanilinen.

Cumol.

Von den Derivaten des Benzols, welche neun unter einander gebundene Kohlenstoffatome besitzen, giebt es drei Trimethylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_3$, drei Methyl-Aethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$, und zwei Propylbenzole, $C_6H_5(C_3H_7)$, (Propyl- und Isopropylbenzol), alle C_9H_{12} zusammengesetzt.

Im Steinkohlentheer kommt ein Gemenge von zwei Trimethylbenzolen vor, von denen eins (1.3.4) Pseudocumol genannt worden ist, während das zweite (1.3.5), welches auch aus dem Aceton, C_3H_6O, durch wasserentziehende Substanzen entsteht, Mesitylen heisst:

$$3CH_3{-}CO{-}CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2O.$$

Diese eigenthümliche Condensation des Acetons entsteht dadurch, dass jedes Molecül desselben seinen Sauerstoff mit je zwei Wasserstoffatomen eines anderen Molecüls vereinigt austreten lässt, so dass demnach doppelte Bindung zwischen je zwei Molecülresten eintritt. Dieses Trimethylbenzol besitzt die drei Methyle in der Stellung 1.3.5.

Die beiden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich hauptsächlich durch die Verschiedenheit ihrer Nitroproducte. Von den drei Methyläthylbenzolen sind zwei bekannt, dargestellt durch Aethylirung des Toluols.

Das Isopropylbenzol oder Cumol wird durch Destillation der Cuminsäure mit Kalk erhalten, und endlich ist aus Propylbromid und Brombenzol das Propylbenzol synthetisch dargestellt worden.

Die Trimethylbenzole liefern je nach der Energie der Einwirkung drei Oxydationsproducte.

$$C_6H_3(CH_3)(CH_3)(COOH),\quad C_6H_3(CH_3)(COOH)(COOH),\quad C_6H_3(COOH)(COOH)(COOH)$$

das Methyläthylbenzol dagegen entweder:

$$C_6H_4{<}^{C_2H_5}_{COOH} \text{ oder } C_6H_4{<}^{COOH}_{CH_3} \text{ und } C_6H_4{<}^{COOH}_{COOH},$$

weil das Aethyl sich ebenfalls in Carboxyl oxydirt. Die Propylbenzole endlich liefern nur Benzoësäure C_6H_5COOH.

Die drei Trimethylbenzole sieden zwischen 163—165°, die Methyläthylbenzole bei 159—162°, das Propylbenzol bei 157° und das Cumol bei 151°.

Aus dem im Steinkohlentheer vorkommenden Pseudocumol wird durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten: die Xylylsäure $C_6H_3.(CH_3)_2.CO_2H$ (1.2.4, $CO_2H = 1$), welche in bei 126° schmelzenden Prismen krystallisirt; und die Paraxylylsäure $C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$ (1.3.4), welche in bei 163° schmelzenden Prismen krystallisirt; ferner die Xylidinsäure $C_6H_3.CH_3.(CO_2H)_2$ (1.3.4 $CH_3 = 1$), welche amorph ist und bei 282° schmilzt.

Aus dem aus Aceton erhaltenen Mesitylen entstehen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure: die Mesitylensäure $C_6H_3.(CH_3)_2CO_2H$ (1.3.5), welche in bei 166° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die Uvitinsäure $C_6H_3.CH_3.(CO_2H)_2$, welche in bei 288° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und endlich die Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$, welche in Prismen krystallisirt, in Wasser löslich ist, bei über 300° schmilzt und unzersetzt sublimirt.

Ausser der Trimesinsäure sind noch die beiden anderen mit ihr isomeren Tricarbonsäuren des Benzols bekannt, welche aus der später zu erwähnenden Mellithsäure dargestellt sind: die Trimellithsäure und die Hemimellithsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$.

Das dritte Trimethylbenzol ist noch nicht untersucht.

Es erübrigt noch eine Säure zu erwähnen, welche vom Paramethyläthylbenzol sich ableitet, jedoch nicht direct aus demselben, sondern aus Diäthylbenzol erhalten worden ist, die Aethylbenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\COOH\end{cases}$. Sie krystallisirt in kleinen Prismen und schmilzt bei 110°.

Vom Isopropylbenzol leitet sich her die Hydroatropasäure $C_6H_5.CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, durch Reduction der Atropasäure (s. später) zu erhalten, eine bei 265° siedende Flüssigkeit.

Endlich leitet sich vom Propylbenzol her (ist aber ebenfalls nicht daraus darstellbar) die Benzopropionsäure oder Hydrozimmtsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$. Sie entsteht aus der Zimmtsäure durch nascirenden Wasserstoff, bildet bei 47° schmelzende Blättchen, ist leicht löslich in heissem Wasser und geht durch Oxydation in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Diese beiden Säuren sind isomer mit Xylylsäure, Paraxylylsäure, Mesitylensäure und Aethylbenzoësäure.

Es leitet sich ferner vom Propylbenzol eine Gruppe von Körpern ab, die in der Natur vorkommen und zum Propylbenzol in derselben Beziehung stehen wie der Allylalkohol mit seinem Aldehyd und seiner Säure zum Propylwasserstoff, nämlich der Zimmtalkohol, der Zimmtaldehyd und die Zimmtsäure:

$HCH_2{-}CH_2{-}CH_3$ Propylwasserstoff	$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ Propylbenzol
$HCH{=}CH{-}CH_2(OH)$ Allylalkohol	$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CH_2(OH)$ Zimmtalkohol
$HCH{=}CH{-}CHO$ Acroleïn	$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CHO$ Zimmtaldehyd
$HCH{=}CH{-}COOH$ Acrylsäure	$C_6H_5 . CH{=}CH{-}COOH$ Zimmtsäure.

Im flüssigen Storaxbalsam findet sich ein Körper, der durch Auskochen des Storax mit Natriumcarbonat gereinigt und aus Alkoholäther umkrystallisirt, einen bei 44° schmelzenden, geruch- und geschmacklosen Körper darstellt. Er heisst Styracin und ist der Zimmtsäureäther des Zimmtalkohols, $C_9H_9O . C_9H_7O$. Durch Kochen mit Kalilauge wird das Styracin zerlegt in Zimmtalkohol und Zimmtsäure:

$$C_9H_9O . C_9H_7O + H_2O = C_9H_{10}O + C_9H_8O_2.$$

Zimmtalkohol, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2(OH)$ oder $C_9H_{10}O$, ist also Phenylallylalkohol. Er wird aus dem Styracin durch Kochen desselben mit Kalilauge dargestellt, wobei er mit den Wasserdämpfen überdestillirt und als farbloses Oel auf dem Wasser schwimmt. Nach einiger Zeit erstarrt dieses Oel zu langen, glänzenden Nadeln, welche Hyacinthengeruch besitzen, bei 33° schmelzen, und unverändert bei 250° destilliren. Der Zimmtalkohol löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Borsäureanhydrid erwärmt geht er in Zimmtäther, $C_9H_9 . O . C_9H_9$, über, welcher bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit darstellt. Mit gasförmiger Salzsäure digerirt liefert der Alkohol Zimmtchlorid oder Styrylchlorid, $C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2Cl$ $= C_9H_9Cl$, ein in Wasser unlösliches Oel, welches durch alkoholisches Ammoniak in Styrylamin, $C_9H_9NH_2$, verwandelt wird.

Durch Oxydation geht der Zimmtalkohol in Zimmtaldehyd und Zimmtsäure über.

Zimmtaldehyd, $C_6H_5.CH{=}CH{-}CHO$ oder C_9H_8O. Der Zimmtaldehyd entsteht durch Oxydation des Zimmtalkohols, ferner aus Bittermandelöl und Aldehyd, wenn die Mischung beider mit Salzsäure erhitzt wird:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5CH{=}CH{-}CHO + H_2O.$$

Diese Vereinigung zweier Aldehyde unter Austritt von Wasser, Condensation, haben wir bereits beim gewöhnlichen Aldehyd kennen gelernt. Zwei Molecüle desselben treten beim Digeriren mit Salzsäure unter Wasserabspaltung zusammen und erzeugen den Crotonaldehyd (s. S. 88 und 141):

$$CH_3{-}CHO + CH_3{-}CHO = CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO + H_2O.$$

Der Zimmtaldehyd kommt aber auch in der Natur vor und bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls, aus welchem er gewöhnlich dargestellt wird, und heisst daher Zimmtöl. Er ist eine farblose, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, die nach Zimmt riecht, sich als Aldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet und sich schon durch den Sauerstoff der Luft zu Zimmtsäure oxydirt.

Zimmtsäure, $C_6H_5.CH{=}CH{-}COOH$ oder $C_9H_8O_2$. Die Zimmtsäure wird neben dem Zimmtalkohol aus dem Styracin gewonnen. Im flüssigen Storax ist sie neben dem Styracin vorhanden und wird durch die Behandlung mit Natriumcarbonat von ihm entfernt, da sie die Kohlensäure des Natriumcarbonats austreibt und sich in ihr in Wasser lösliches Natriumsalz verwandelt. Wird diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die Zimmtsäure in Freiheit gesetzt und ausgefällt. Sie kommt aber auch in altem Zimmtöl vor, weil der Zimmtaldehyd sich allmählich zu Zimmtsäure oxydirt.

Synthetisch kann sie durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat (wobei das letztere wasserentziehend wirkt) dargestellt werden:

$$2C_6H_5.CHO + (CH_3.CO)_2O = 2C_6H_5.CH{=}CH{-}CO_2H + H_2O.$$

Selbstverständlich können nach dieser Methode auch die Homologen der Zimmtsäure gewonnen werden, so aus Bittermandelöl und Propionsäureanhydrid die Phenylcrotonsäure $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2.CO_2H$, aus Bittermandelöl und Buttersäureanhydrid die Phenylangelicasäure etc.

Sie krystallisirt in bei 133° schmelzenden, bei 290° siedenden prismatischen Krystallen, ist schwer in kaltem,

ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, liefert mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure Substitutionsproducte und tauscht ihren Carboxylwasserstoff gegen Metalle und Kohlenwasserstoffe aus, bildet also Salze und Aether.

Mit Phosphorpentachlorid behandelt liefert sie Cinnamylchlorid, C_9H_7OCl, ein durch Wasser wieder zu Zimmtsäure sich zersetzendes Oel, welches mit Ammoniak Cinnamylamid, $C_9H_7ONH_2$, giebt. Durch Oxydation geht sie in Bittermandelöl und Benzoësäure über, durch nascirenden Wasserstoff in Hydrozimmtsäure oder Benzopropionsäure. Zimmtsaures Natrium und Cinnamylchlorid geben Zimmtsäureanhydrid $\begin{matrix} C_9H_7O \\ C_9H_7O \end{matrix}\!\!>\!O$, eine farblose, bei 127° schmelzende, krystallinische Masse, die ihrerseits wieder Substitutionsproducte liefert.

Wird Zimmtsäure mit Kalk destillirt, so spaltet sie analog der Benzoësäure etc. Kohlensäure ab und liefert einen Kohlenwasserstoff, C_9H_8, Styrol, Phenyläthylen.

$$C_9H_8O_2 = C_8H_8 + CO_2.$$

Das Styrol oder Cinnamol, $C_6H_5 . CH{=}CH_2$ oder C_8H_8, kommt im flüssigen Storax vor und ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die dem Benzol ähnlich riecht und bei 146° siedet. Es ist in Wasser unlöslich. Wird es in verschlossenen Gefässen auf 200° erhitzt, so wird es in eine feste und geruchlose Masse verwandelt, in ein polymeres Styrol, Metastyrol, wahrscheinlich 3 C_8H_8, welches bei 320° wieder in das gewöhnliche Styrol sich zurückverwandelt. Mit Salzsäure auf 170° erhitzt, geht es in eine ölige Flüssigkeit über, wahrscheinlich $2C_8H_8$, Distyrol. Durch Salpetersäure wird es nitrirt, Brom liefert zwei isomere Additionsproducte $C_8H_8Br_2$, die durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge in Bromstyrol C_8H_7Br, dann in Phenylacetylen $C_8H_6{=}C_6H_5.C{\equiv}CH$, ein bei 140° siedendes Oel, übergehen.

In der Natur kommen zwei Aether der Zimmtsäure vor:

1) Zimmtsäure-Benzyläther oder Cinnameïn, $C_9H_7O_2.C_7H_7$, im Peru- und Tolubalsam enthalten; kleine, glänzende, angenehm riechende und scharf gewürzhaft schmeckende Prismen, die bei 39° schmelzen, und

2) Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin, $C_9H_7O_2.C_9H_9$, farblose Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, die bei 44° schmelzen und im flüssigen Storax enthalten sind.

Zur Zimmtsäure steht in naher Beziehung die Cumarsäure, $C_9H_8O_3 = C_6H_4(OH).CH{=}CH.CO_2H$. Sie ist also Oxyzimmtsäure, und zwar die Orthoverbindung. Sie wird aus dem gleich zu beschreibenden Cumarin erhalten und

krystallisirt in farblosen, bei 195⁰ schmelzenden Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind. Mit Kaliumhydrat geschmolzen liefert sie Essigsäure und Salicylsäure:

$$C_6H_4(OH) . CH{=}CH . CO_2H + 2\,KHO = C_6H_4(OH) . CO_2K + CH_3 . CO_2K + H_2.$$

Cumarsäure-Anhydrid oder Cumarin $C_6H_4\begin{cases}O\text{———}\\CH{=}CH.CO\end{cases}$ kommt in vielen Pflanzen vor, z. B. im Waldmeister (*Asperula odorata*), in den Tonkabohnen etc., und ist synthetisch aus der Natriumverbindung des Salicylaldehyds und Essigsäureanhydrid dargestellt worden.

Zuerst bildet sich neben essigsaurem Natrium die Acetylverbindung des Salicylaldehyds:

$$C_6H_4<^{ONa}_{CHO} + {}^{CH_3CO}_{CH_3CO}>O = C_6H_4<^{O-CO-CH_3}_{CHO} + CH_3-CO_2Na;$$

diese aber spaltet bei hoher Temperatur 1 Mol. Wasser ab und liefert Cumarin;*)

$$C_6H_4<^{O-CO-CH_3}_{CHO} = \underset{\text{Cumarin}}{C_6H_4\begin{cases}O-CO-CH\\CH{=\!=}\end{cases}} + H_2O.$$

Das Cumarin, $C_9H_6O_2$, bildet farblose, bei 67⁰ schmelzende, bei 290⁰ siedende, säulenförmige Krystalle, besitzt einen starken Geruch, welcher in verdünntem Zustande vollkommen dem des Waldmeisters gleich ist, nimmt, mit Kalilauge gekocht, Wasser auf und verwandelt sich in Cumarsäure.

Mit nascirendem Wasserstoff in Berührung nimmt das Cumarin ein Molecül Wasserstoff neben einem Molecül Wasser auf und verwandelt sich in Melilotsäure, $C_9H_{10}O_3$.

$$C_9H_6O_2 + H_2O + H_2 = C_9H_{10}O_3.$$

Die Melilotsäure (oder Hydrocumarsäure) hat also zur Cumarsäure dieselbe Beziehung, wie die Hydrozimmtsäure zur Zimmtsäure. Sie kommt mit Cumarin verbunden im Steinklee vor und

*) Solche Wasserabspaltung bei aldehydartigen Körpern haben wir in anderer Weise bei der künstlichen Darstellung des Zimmtaldehyds erst gesehen. Sie findet bei aromatischen Verbindungen stets dann statt, wenn zwei in der Orthostellung befindliche Seitenketten vorhanden sind.

wird daraus dargestellt, bildet lange, farblose, bei 82° schmelzende Krystallnadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, spaltet bei der Destillation Wasser ab und bildet ihr Anhydrid:

$$C_6H_4\begin{cases}O\text{———————}|\\CH_2{-}CH_2{-}CO\end{cases}\text{(Hydrocumarin).}$$

Da das Cumarin künstlich aus Natriumsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhalten werden kann, so kann man auch Homologe des Cumarins darstellen, wenn man statt des Essigsäureanhydrids, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid etc. anwendet.

Aus der im Kaffee vorkommenden Kaffeegerbsäure, einem Glycosid, erhält man die Kaffeesäure oder Dioxyzimmtsäure, $C_9H_8O_4 = C_6H_3(OH)_2CH{=}CH{-}COOH$, welche in gelben Blättchen krystallisirt, mit Eisenchlorid sich grasgrün färbt, durch schmelzendes Kaliumhydrat sich in Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$ und Essigsäure zersetzt und durch nascirenden Wasserstoff in Hydrokaffeesäure, $C_9H_{10}O_4$, übergeht.

Vom Cumarin unterscheidet sich nur durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff das Umbelliferon, $C_9H_6O_3$, welches im Seidelbast fertig gebildet vorkommt, sich ausserdem durch Destillation der aus den Umbelliferen dargestellten Harze (Gummi asa foetida, Galbanum etc.) bildet. Seine Constitution ist

$C_6H_3(OH)\!<\!\begin{matrix}O\text{—————}|\\CH{=}CH{-}CO\end{matrix}$, so dass es zum Cumarin in derselben Beziehung steht, wie Oxybenzoësäure zur Benzoësäure. Es stellt farblose, bei 240° schmelzende Prismen dar, giebt mit Kaliumhydrat geschmolzen Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$, und geht durch nascirenden Wasserstoff in die Hydroumbellsäure, $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(OH)_2CH_2CH_2COOH$ (isomer der Hydrokaffeesäure) über:

$$C_9H_6O_3 + H_2O + H_2 = C_9H_{10}O_4.$$

In gleicher Weise sind als Dioxycumarine aufzufassen das Daphnetin, $C_9H_6O_4$, welches aus dem Daphnin entsteht, und das Aesculetin, $C_9H_6O_4$, welches aus Aesculin erhalten wird (vergl. Glycoside).

Cymol.

Von den überaus zahlreichen der Theorie nach möglichen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit zehn Atomen Kohlenstoff sind nur wenige bekannt.

1) Tetramethylbenzole, $C_6H_2(CH_3)_4$. α. Durol, aus Monobrompseudocumol und Jodmethyl erhalten, schmilzt bei 79°, siedet bei 190°. β. Durol, aus Brommesitylen und Jodmethyl erhalten, siedet bei 195°.

2) Dimethyläthylbenzol, $C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{cases}$, aus Monobromxylol und Jodäthyl dargestellt, siedet bei 184°.

3) Diäthylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)_2$, aus Monobromäthylbenzol und Jodäthyl erhalten, siedet bei 178°.

4) Methylpropylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$, kommt in der Natur vor, es ist das eigentliche **Cymol.** Es ist in manchen ätherischen Oelen enthalten und bildet sich aus den ätherischen Oelen $C_{10}H_{16}$, wenn dieselben mit Jod erhitzt werden, oder wenn ihre Dibromide mit weingeistiger Kalilauge behandelt werden. Es entsteht ferner beim Erwärmen von Campher mit Schwefelphosphor und ist eine bei 175° siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation Paratoluylsäure und Terephtalsäure liefert.

5) Butylbenzol und Isobutylbenzol, $C_6H_5.C_4H_9$, aus Brombenzol und den beiden Butylbromiden dargestellt, sind bei 180° und bei 167° siedende Flüssigkeiten.

Von diesen Kohlenwasserstoffen leiten sich her das Thymol, welches das Phenol des Cymols ist, $C_6H_3(OH).CH_3.C_3H_7 = C_{10}H_{14}O$. Das Thymol bildet einen Bestandtheil des Thymianöls und wird daraus durch Schütteln des Oels mit Natronlauge, Entfernen der ungelösten Kohlenwasserstoffe (Thymen) und Zersetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure gewonnen. Es krystallisirt in dünnen Tafeln von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack, schmilzt bei 50° und siedet bei 230°.

Ein anderes Phenol des Cymols ist das Cymophenol oder Carvacrol $C_{10}H_{14}O$, welches ebenfalls in der Natur vorkommt, ausserdem aus dem Kümmelöl und aus Campher dargestellt werden kann und ein bei 237° siedendes Oel ist.

Vom Cymol leiten sich ferner ab;

Cuminalkohol $C_6H_4(C_3H_7).CH_2OH$.
Cuminaldehyd $C_6H_4(C_3H_7).CHO$ und
Cuminsäure $C_6H_4(C_3H_7).CO_2H$,

von denen der Aldehyd im Römisch Kümmelöl vorkommt und zur Darstellung des Alkohols und der Säure dient.

Der Cuminalkohol ist eine angenehm riechende, bei 243° siedende Flüssigkeit, der Cuminaldehyd ist ein angenehm riechendes, bei 237° siedendes Oel, und die Cuminsäure bildet farblose, bei 114° schmelzende, in langen Nadeln sublimirende Krystalle.

Auch die drei *Tetracarbonsäuren* des Benzols sind bekannt, sind aber aus der Mellithsäure erhalten worden: die *Pyromellithsäure*, die *Prehnitsäure* und die *Mellophansäure*, $C_6H_2(COOH)_4$.

Von den aromatischen Kohlenstoffverbindungen mit mehr als zehn an einander haftenden Kohlenstoffatomen erwähnen wir nur noch das *Hexamethylbenzol*, $C_6(CH_3)_6$, eine bei 150° schmelzende und bei 260° siedende Verbindung und die von demselben sich ableitende Hexacarbonsäure, die *Mellithsäure*, $C_6(CO_2H)_6$.

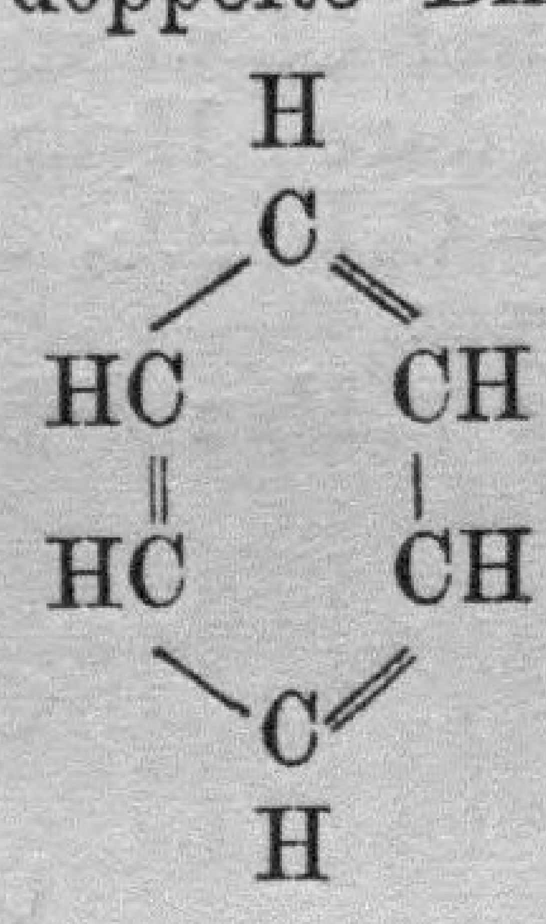
Mellithsäure oder *Honigsteinsäure*, $C_{12}H_6O_{12}$, findet sich in einem in Braunkohlenlagern vorkommenden Mineral, dem *Honigstein*, welcher mellithsaures Aluminium ist. Die Mellithsäure krystallisirt in feinen Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und durch Destillation in Kohlensäure und Pyromellithsäure sich spalten:

$$C_{12}H_6O_{12} = C_{10}H_6O_8 + 2CO_2.$$

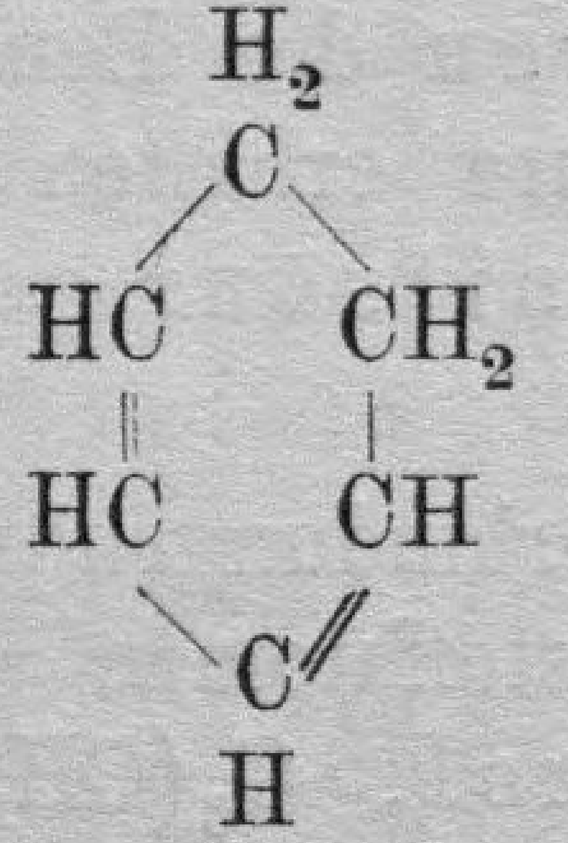
Mit Kalk destillirt liefert sie neben Calciumcarbonat *Benzol*.

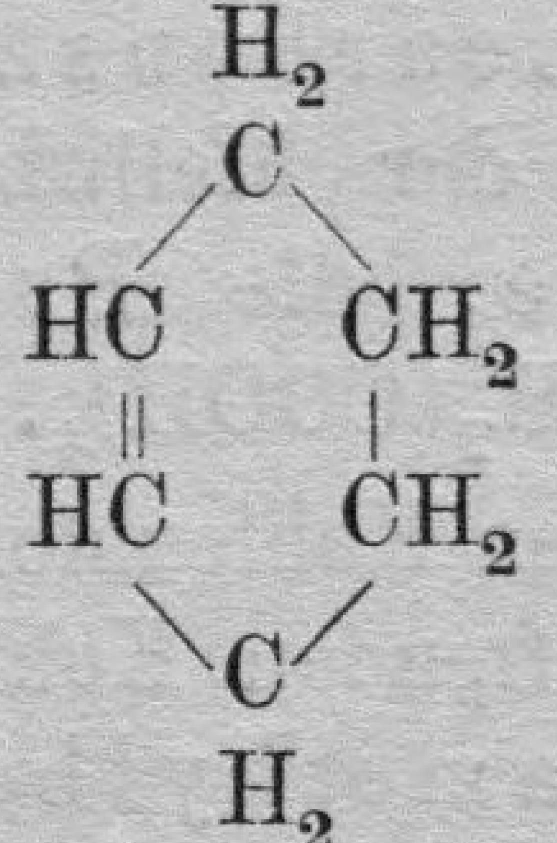
Reduction der Benzolderivate.

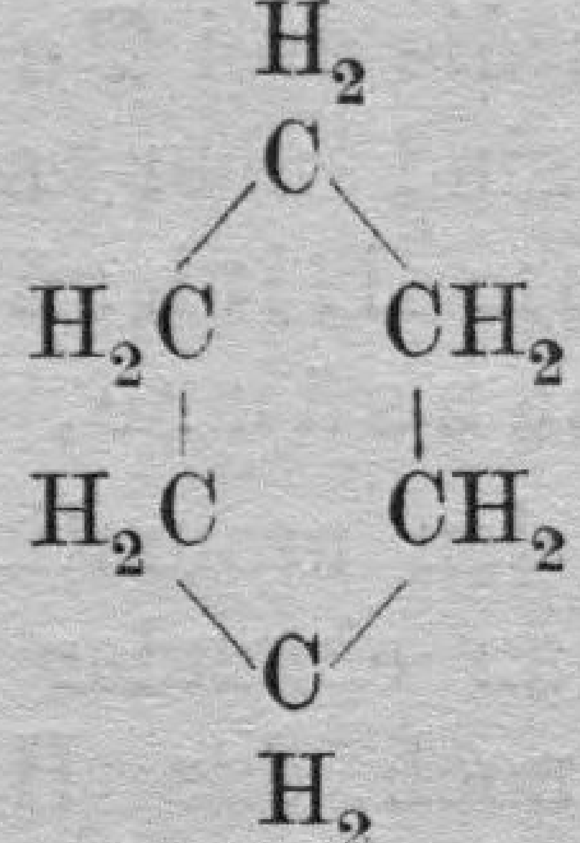
Nach den früher gemachten Ausführungen ist im Benzolkern je ein Atom Kohlenstoff mit zwei anderen so verbunden, dass es mit dem einen von beiden durch einfache, mit dem anderen durch doppelte Bindung zusammenhängt:



Unter geeigneten Bedingungen können die doppelten Bindungen sämmtlich oder zum Theil zu einfachen aufgelöst und so Körper erhalten werden, welche sich von den Kohlenwasserstoffen ableiten:



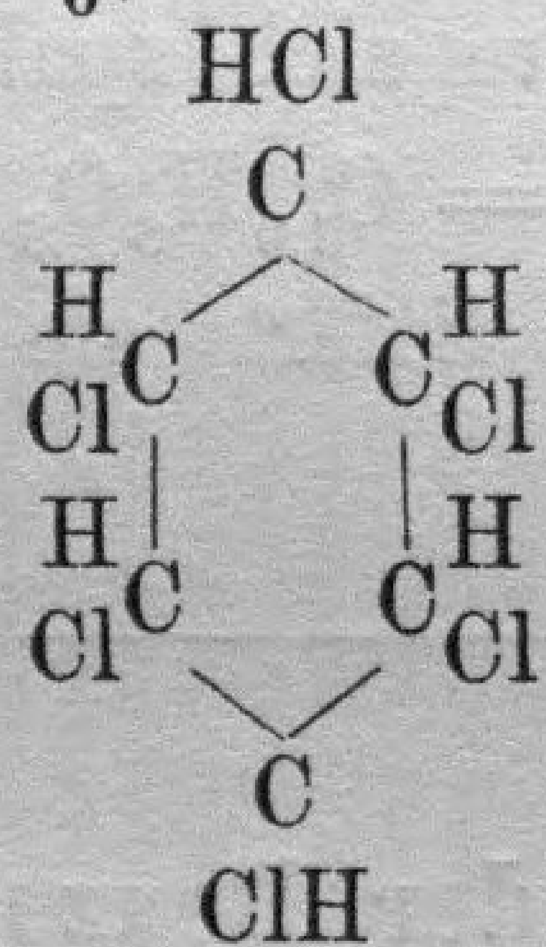




C_6H_8; C_6H_{10}; C_6H_{12}.

Immer bleibt aber die Benzolkette geschlossen, ein Oeffnen derselben ohne vollständiges Zerfallen des Molecüls hat bisher noch nicht bewirkt werden können.

Zum Benzol selbst addirt sich unter keinen Umständen durch reducirende Mittel Wasserstoff, dagegen mit Leichtigkeit Chlor. Leitet man Chlor in Benzol, so erhält man Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, oder:

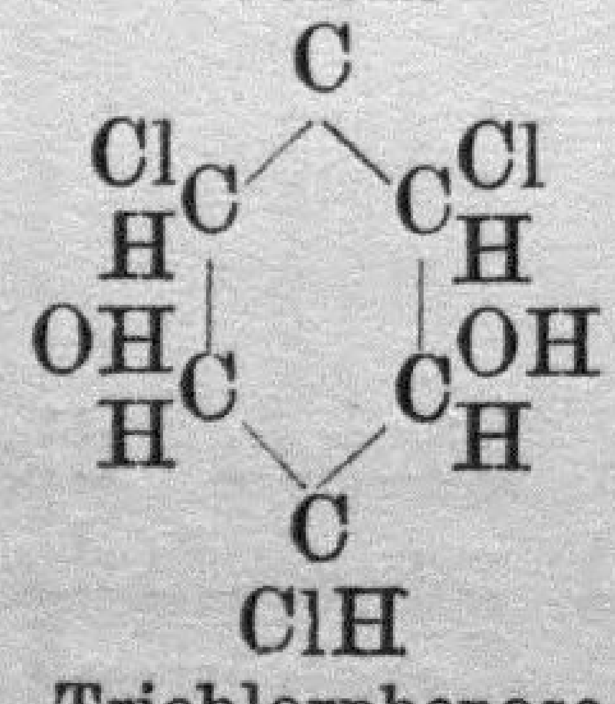


In gleicher Weise wie Chlor alle drei Doppelbindungen im Benzol lösend, wirkt unterchlorige Säure HClO. Trägt man Benzol in eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure ein, so erhält man einen Körper $C_6H_9Cl_3O_3$:

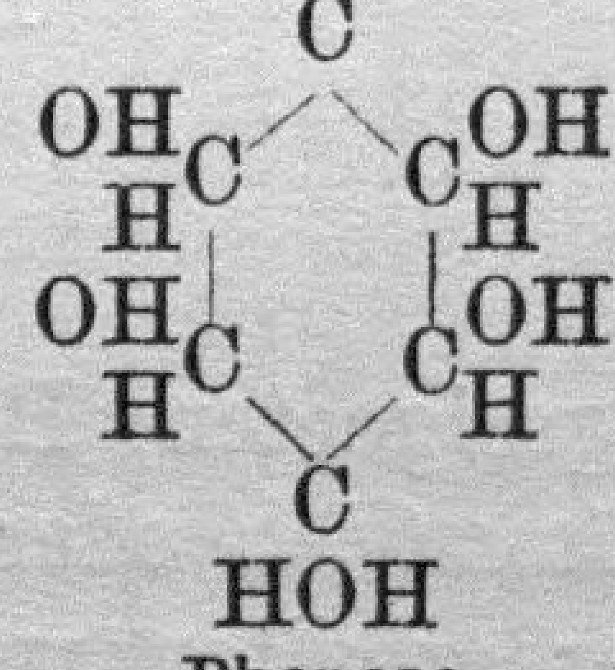
$$C_6H_6 + 3\,ClHO = C_6H_9Cl_3O_3$$

oder $C_6H_6Cl_3(OH)_3$. Die drei Cl werden beim Behandeln dieser Substanz mit Kaliumhydrat durch Hydroxyl ausgetauscht, so entsteht Phenose, $C_6H_6(OH)_6 = C_6H_{12}O_6$, also ein wie Traubenzucker etc. zusammengesetzter Körper.

Die Constitution dieser beiden Substanzen ist:



Trichlorphenose



Phenose.

Die Phenose ist nicht gährungsfähig.

Obwohl nun Benzol selbst durch Wasserstoff nicht reducirt wird, d. h. obwohl Wasserstoff die doppelten Bindungen im Benzol selbst zu einfachen aufzulösen nicht vermag, so kann doch eine solche Reduction bewirkt werden, sobald der Wasserstoff des Benzolkerns durch die Carboxyl- oder Methylgruppe ersetzt ist. So kann z. B. die Phtalsäure drei Reductionsproducte liefern (Hydrophtalsäuren):

Phtalsäure:	$C_6H_4(CO_2H)_2$,	
Hydrophtalsäure:	$C_6H_6(CO_2H)_2$	= Phtalsäure + 2H,
Tetrahydrophtalsäure:	$C_6H_8(CO_2H)_2$	= Phtalsäure + 4H,
Hexahydrophtalsäure:	$C_6H_{10}(CO_2H)_2$	= Phtalsäure + 6H.

Benzoësäure, C_6H_5COOH, giebt mit Natriumamalgam behandelt Hydrobenzoësäure, $C_6H_9COOH = C_7H_{10}O_2$, ein flüchtige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure, welche durch den Sauerstoff der Luft sich wieder in Benzoësäure zurückverwandelt.

Es addiren sich demnach zur Benzoësäure vier Wasserstoffatome.

Phtalsäure und Terephtalsäure geben bei der Behandlung mit Natriumamalgam Hydrophtalsäure und Hydroterephtalsäure, $C_8H_8O_4$. Beide sind feste Körper und bilden als zweibasische Säuren zwei Reihen von Salzen.

Erhitzt man aber Phtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (welche in hoher Temperatur sehr energisch reducirend wirkt) auf 250°, so erhält man Hexahydrophtalsäure, $C_8H_{12}O_4$. Auf anderem Wege (durch Destillation der Hydropyromellithsäure) hat man Tetrahydrophtalsäure, $C_8H_{10}O_4$, erhalten.

Die Pyromellithsäure, $C_6H_2(CO_2H)_4 = C_{10}H_6O_8$, wird ebenso wie die Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6 = C_{12}H_6O_{12}$, reducirt zu Hydropyromellithsäure, $C_{10}H_{12}O_8$ und Hydromellithsäure, $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Abweichend von den Carbonsäuren verhalten sich die vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe selbst. Während die carboxylirten Benzole so viel Wasserstoff aufzunehmen vermögen, dass alle drei doppelten Bindungen des Benzolkerns zu einfachen aufgelöst werden, nimmt das Toluol, also Methylbenzol, nur zwei Atome Wasserstoff auf, das Xylol oder Dimethylbenzol vier Atome, das Mesitylen oder Trimethylbenzol sechs Atome.

Benzol	C_6H_6,	
Toluol	C_7H_8	wird zu C_7H_{10},
Xylol	C_8H_{10}	wird zu C_8H_{14},
Mesitylen	C_9H_{12}	wird zu C_9H_{18}.

Sowohl im amerikanischen, wie im kaukasischen Petroleum kommen, wie oben S. 180 erwähnt worden ist, Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_nH_{2n} vor. Diese Kohlenwasserstoffe gehören jedoch nur zum Theil der Aethylenreihe an, zum Theil sind sie reducirte aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. C_7H_{14}, Hexahydrotoluol, C_8H_{16}, Hexahydroxylol etc.

Indigo.

Wir haben nun alle Derivate des Benzols abgehandelt, deren Constitution uns erlaubte, sie in das System einzufügen, und gelangen zu einer für die Technik wichtigen Körpergruppe, die complicirter zusammengesetzt keiner der erwähnten Kohlenstoffreihen unterzuordnen war, zur Indigogruppe.

In verschiedenen Pflanzen (Indigofera-Arten, *Isatis Tinctoria* oder Waid, *Polygonum Tinctorium* etc.) kommt ein glycosidartiger Stoff vor, welcher durch Gährung oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Indigweiss zerfällt. Dieser in den Pflanzen fertig gebildete Stoff heisst Indican. Das aus ihm entstandene Indigweiss geht nach einiger Zeit an der Luft in Indigblau über. Der im Handel vorkommende Indigo besteht aus mehreren Stoffen, Indigblau, Indigroth, Indigbraun etc., werthvoll in ihm und Hauptbestandtheil ist Indigblau, das wir mit seinen Derivaten beschreiben werden.

Indigblau, Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Es wird in reinem Zustande entweder durch vorsichtige Sublimation aus käuflichem Indigo oder aus Indigweiss erhalten. Es stellt ein rein blaues, geschmack- und geruchloses, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Pulver dar. Bei ca. 300^0 geht es unter theilweiser Zersetzung in purpurrothen Dampf über, welcher sich zu glänzenden, tiefkupferfarbenen Prismen condensirt. Durch Kochen mit Kalilauge und gepulvertem Braunstein wird es in Anthranilsäure, durch Destillation mit Kaliumhydrat in Anilin zersetzt. Rauchende und auch sehr concentrirte Schwefelsäure lösen es unter Bildung von Sulfonsäuren auf. Diese Lösung wird in der Färberei benutzt. Das Indigblau vereinigt sich nämlich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefelsäurerest, $C_{16}H_9N_2O_2 . HSO_3$,

Purpursulfonsäure, welche in verdünnten Säuren unlöslich ist, und $C_{16}H_8N_2O_2.2HSO_3$, Indigblausulfonsäure, welche in verdünnten Säuren löslich ist. Versetzt man daher die Lösung des Indigblaus in Schwefelsäure mit Wasser, so fällt die Purpursulfonsäure nieder, während die Indigblausulfonsäure in Lösung bleibt.

Behandelt man Indigblau bei Gegenwart von Alkalien mit reducirend wirkenden Stoffen (Schwefelwasserstoff, Eisensulfat, hydroschweflige Säure etc.), so nimmt es ein Molecül Wasserstoff auf, verliert seine blaue Farbe und verwandelt sich in Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2.$$

Das Indigweiss ist eine gelblich gefärbte Krystallmasse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. An der Luft geht es wieder in Indigblau über. Wird aber das Indigblau durch starke Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) reducirt, so geht die Reduction weiter, und man erhält einen mit Zinnoxydul verbundenen gelben Körper, welcher an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sofort roth wird und wegen seiner grossen Veränderlichkeit noch nicht hat untersucht werden können, jedoch nicht mehr in Indigblau zurückverwandelt werden kann.

Wenn man Indigblau mit Salpetersäure oder Chromsäure oxydirt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Isatin, $C_8H_5NO_2$:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = 2C_8H_5NO_2.$$

Das Isatin, $C_8H_5NO_2$, bildet rothbraune prismatische Säulen, ist geruchlos, schmeckt bitter, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich dann unter theilweiser Zersetzung. Chlor und Brom geben Substitutionsproducte, Salpetersäure zerstört es. Es löst sich in kalter Kalilauge mit violetter Farbe, erwärmt man aber diese Lösung, so nimmt das Isatin ein Molecül Wasser auf, während die Lösung gelb wird, und es entsteht das Kaliumsalz der Isatinsäure, $C_8H_7NO_3$:

$$C_8H_5NO_2 + H_2O = C_8H_7NO_3.$$

Beim Erhitzen mit Kaliumhydrat wird das Isatin unter Wasserstoffentwickelung zersetzt in Anilin und Kohlensäure:

$$C_8H_5NO_2 + 4KHO = C_6H_7N + 2K_2CO_3 + H_2.$$

Das Isatin vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen.

Das Isatin hat wahrscheinlich die Constitution $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C(OH)}{N \;/\!\!/}$, die durch Wasseraddition daraus entstehende Isatinsäure die Constitution $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.COOH}{NH_2}$.

Reductionsmittel wirken auf Isatin in zwei Richtungen ein. Nascirender Wasserstoff addirt zwei Molecülen desselben zunächst in zwei Phasen je ein Molecül Wasserstoff und entzieht dem so entstandenen Producte alsdann bei weiterer Reduction ebenfalls in zwei Phasen je ein Molecül Sauerstoff, so dass vier Reductionskörper aus ihm erhalten werden können:

Das Isatid, $C_{16}H_{12}N_2O_4$, ist ein schmutzig weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches Substitutionsproducte liefert. Es entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Isatin.

Das Dioxindol, $C_8H_7NO_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{NH}{>}CO$, entsteht aus dem Isatin durch die Einwirkung von Natriumamalgam. Es ist ein gelber, in Prismen krystallisirender, in heissem Wasser leicht löslicher Körper, der mit Säuren Verbindungen eingeht, aber auch gegen Metalle vier Atome Wasserstoff austauscht. Lässt man die Einwirkung des Natriumamalgams auf Isatin in der Weise erfolgen, dass die Lösung stets sauer bleibt, so schreitet die Reduction bis zum Oxindol vor.

Das Oxindol, $C_8H_7NO = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{NH}{>}CO$, ist ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper, schmilzt bei 120°, ist in heissem Wasser leicht löslich und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Es liefert ebenfalls Metallverbindungen und vereinigt sich auch mit Säuren.

Das Indol, $C_8H_7N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=}CH}{NH\;/}$, endlich entsteht durch Destillation des Oxindols über Zinkstaub, ist eine unangenehm nach Excrementen riechende, bei 52° schmelzende, in hoher Temperatur fast unzersetzt destillirende, krystallinische Substanz, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth färbt. Es kommt in den menschlichen Excrementen vor und kann auch durch Zersetzung der Eiweissstoffe erhalten werden.

Im Harn der Säugethiere kommt das Kaliumsalz einer (früher

als Indican bezeichneten) Indolverbindung vor, der Indoxylschwefelsäure, $C_8H_6NO.SO_4H$, welches auf Zusatz von Salzsäure bei Luftzutritt unter Oxydation Indigblau liefert. Hierbei wird nämlich zuerst die Indoxylschwefelsäure zu Schwefelsäure und Indoxyl $C_8H_7NO = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)=CH}{NH}$, zersetzt, welches seinerseits bei der Oxydation, die sofort auf Zusatz von Eisenchlorid erfolgt, in Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ übergeht.

Reducirt man das Isatin nicht durch nascirenden Wasserstoff (wodurch, wie wir gesehen haben, zuerst die Reaction in der Weise verläuft, dass Wasserstoff hinzuaddirt wird), sondern direct durch Sauerstoffentziehung (und es eignet sich hier Phosphor in Phosphorchlorid gelöst am besten), so wird Indigblau wieder regenerirt.

Das Indigblau ist synthetisch auf folgenden Wegen dargestellt worden:

1) Orthonitrozimmtsäure wurde durch Vereinigung mit Brom in das Dibromid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{CHBr.CHBr.CO_2H}$ übergeführt, dieses durch Natronlauge in Orthonitrophenylpropiolsäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{C\equiv C-CO_2H}$ verwandelt und letztere mit Sodalösung und einer schwach reducirenden Substanz (Traubenzucker) gekocht. Es scheidet sich alsdann das Indigblau aus:

$$\underset{\text{Nitropropiolsäure}}{2C_9H_5NO_4} + 2H_2 = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2H_2O + 2CO_2.$$

Kocht man die Nitrophenylpropiolsäure ohne Zuckerzusatz mit Sodalösung, so entsteht Isatin.

2) Löst man Orthonitrobenzaldehyd in Aceton und setzt verdünnte Natronlauge hinzu, so scheidet sich allmählich Indigblau ab:

$$2C_7H_5O(NO_2) + C_3H_6O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 3H_2O + CO_2.$$

Nach dieser Methode lassen sich leicht gechlorte, gebromte etc. Derivate des Indigblau's darstellen, wenn z. B. gechlorter Orthonitrobenzaldehyd etc. angewandt wird.

Die Constitution des Indigblaus ist wahrscheinlich

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}>C_6H_4.$$

Wie bereits mehrfach hervorgehoben worden ist, vermag das Benzol (und seine Derivate) leicht den Wasserstoff gegen andere Elemente und Atomgruppen auszutauschen. Auf dieser leichten Ersetzbarkeit des Benzolwasserstoffs beruht eine Reihe von Reactionen, die früher nur leicht angedeutet worden sind und hier in ein Gesammtbild zusammengefasst werden sollen.

So entsteht beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren Diphenyl (S. 205) $C_6H_5 . C_6H_5$, es wird ein H des Benzols durch den Benzolrest selbst ausgetauscht, während zugleich Wasserstoff entsteht. Beim Schmelzen von Phenol mit Kaliumhydrat entsteht Diphenol $\begin{matrix} C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4OH \end{matrix}$:

$$2C_6H_5OH = C_6H_4(OH)^{-}C_6H_4(OH) + H_2 ;$$

das Hydrazobenzol, $C_6H_5 . NH^{-}NH . C_6H_5$, wird durch Säuren in Benzidin, $\begin{matrix} C_6H_4 . NH_2 \\ | \\ C_6H_4 . NH_2 \end{matrix}$ (S. 223) übergeführt. Die Diazoverbindungen liefern mit Phenolen, aromatischen Basen und deren Substitutionsproducten Azoverbindungen, welche meist als Farbstoffe von technischer Bedeutung sind (S. 225) z. B.

$$C_6H_5 . N{=}NCl + C_6H_5OH = C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4OH + HCl.$$

Aus dem Benzol und seinen Homologen erhält man durch Einleiten von Chlormethyl etc. bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Salzsäureentwickelung, indem das Chlor des Chlormethyls, Chloräthyls etc. mit dem Wasserstoff des Benzols sich vereinigt, Methylbenzol, Dimethylbenzol, Trimethylbenzol u. s. f. bis Hexamethylbenzol (S. 231).

Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf eine Mischung von Benzol oder Phenol etc. und irgend einem Aldehyd einwirken, so vereinigt sich der Sauerstoff des Aldehyds mit Benzolwasserstoff zu Wasser, und es entstehen Condensationsproducte, z. B.:

$$CH_3 . CHO + 2C_6H_6 = H_2O + \underset{\text{Diphenyläthyliden}}{CH_3 . CH{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}}$$

Auch Säureanhydride vereinigen sich mit Benzol und seinen Derivaten durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Wasseraustritt zu Condensationsproducten, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + 2C_6H_5OH = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C=(C_6H_4OH)_2\end{matrix}>O$$

Phenolphtaleïn.

Durch diese Reaction sind die Phtaleïne etc. dargestellt worden. Am interessantesten ist diese Condensation bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und o- oder p-Toluidin und dessen Homologen, wodurch zunächst 2 Wasserstoffatome des Methyls und 2 H von zwei Benzolresten zu Wasser oxydirt werden und ein Triamidoderivat des Triphenylmethans entsteht:

$$\begin{matrix}C_6H_5NH_2\\C_6H_5NH_2\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4(NH_2)\\C_6H_4(NH_2)\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4 . NH_2\\H\end{matrix},$$

das Leukanilin, welches seinerseits sofort durch weitere Oxydation in das Imid, $\begin{matrix}C_6H_4(NH_2)\\C_6H_4(NH_2)\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4\\ \end{matrix}>NH$, (oder vielmehr dessen Salze) das Pararosanilin (S. 255) übergeht.

Diese Condensation und die dadurch bewirkte Zusammenschweissung mehrerer Benzolreste, entweder direct an einander oder vermittelt durch den Methan- oder Aethanrest, findet auch, wie bereits oben erwähnt, beim starken Glühen des Benzols und seiner Derivate statt, und daher finden sich im Steinkohlentheer selbst Diphenyl, die später zu erwähnenden Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen etc.

Von früher nicht erwähnten Condensationsproducten mögen hier aufgeführt werden das Fluoren, Diphenylenmethan, $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>CH_2$, im Steinkohlentheer aufgefunden und auch synthetisch dargestellt (schmilzt bei 113° und siedet bei 295°), Diphenylbenzol, $C_6H_5 . C_6H_4 . C_6H_5$, durch Leiten eines Gemenges von Diphenyl und Benzol durch glühende Röhren darstellbar (Schmp. 205°), ferner das im Steinkohlentheer aufgefundene Carbazol, $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}>NH$, und das Acridin, $C_{13}H_9N$ (s. später).

Rückblick.

Werfen wir jetzt noch einmal einen Blick auf die Gesammtheit der vom Benzol sich herleitenden Körper, so bemerken wir zunächst die Fülle von Isomerien, die bei den zwei- und mehrfach substituirten Benzolen statthaben, dann die Verschiedenheit aller Substitutionsproducte in ihren charakteristischen Eigenschaften von den analogen Fettkörpern. Die Chloride, Bromide und Jodide sind, soweit das Chlor etc. nicht etwa in der Seitenkette sich befindet, viel stabiler als die Chloride etc. der Fettkörper, die Hydroxylproducte sind keine Alkohole, sondern nähern sich in ihrem Verhalten den Säuren. Schwefelsäure und Salpetersäure bilden mit besonderer Leichtigkeit Substitutionsproducte, in denen der Schwefelsäurerest SO_2OH oder auch $SO_2^{=}$, oder der Salpetersäurerest NO_2 Wasserstoff ersetzen u. s. f.

Als von besonderem Interesse verdient hier nochmals hervorgehoben zu werden, dass die Orthoderivate des Benzols sich dadurch auszeichnen, dass in ihnen sehr leicht unter Wasserabspaltung Condensation eintritt. So entsteht, wie wir S. 266 erfahren haben, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylaldehyd Cumarin, indem zunächst Orthooxyzimmtsäure (Cumarsäure) sich bildet:

$$C_6H_4{<}^{CHO}_{OH} + CH_3CO\,.\,O\,.\,COCH_3 = C_6H_4{<}^{CH=CH\,.\,COOH}_{OH} + CH_3CO_2H,$$

diese aber sofort unter Wasserabspaltung in Cumarin sich umwandelt:

$$C_6H_4{<}^{CH=CH\,.\,COOH}_{OH} = H_2O + C_6H_4{<}^{CH=CH\,.\,CO}_{O\text{———}|},$$

während bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Paroxybenzaldehyd lediglich Paroxyzimmtsäure entsteht, ohne dass diese eine weitere innere Condensation erleidet. — Die auch synthetisch

dargestellte Isatinsäure $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.COOH}{NH_2}$ condensirt sich leicht zu Isatin $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.COH}{N\!=\!=}$. — Diese Condensation tritt namentlich leicht ein bei vielen Derivaten des Orthophenylendiamins und dessen Substitutionsproducten (vergl. S. 222). So spaltet das Acetyl- (selbstverständlich auch Propionyl-, Butyryl-, Benzoyl etc.) o.-Phenylendiamin beim Erwärmen Wasser ab, um sich in ein Amidin (auch Anhydroacetylphenylendiamin genannt) zu verwandeln:

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.COCH_3}{NH_2} = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C.CH_3 + H_2O.$$

Aethenylphenylenamidin.

Ferner verbinden sich die Aldehyde mit den Meta- und Paradiaminen zu wenig beständigen Verbindungen, dagegen mit den Orthodiaminen zu sehr beständigen basischen Substanzen, welche Aldehydine genannt worden sind, z. B.

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2CH_3.CHO = C_6H_4N_2(CH.CH_3)_2 + 2H_2O.$$

Phenylenacetaldehydin.

Durch Vereinigung mit Glyoxal CHO . CHO liefert das o.-Phenylendiamin (und seine Homologen) eine eigenthümliche Körperklasse, die Chinoxaline:

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + \genfrac{}{}{0pt}{}{CHO}{\overset{|}{CHO}} = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}CH}{\overset{|}{N{=}CH}} + 2H_2O,$$

Phenylenchinoxalin,

zu denen auch die aus Oxalsäure, Brenztraubensäure und ähnlichen Verbindungen entstehenden Substanzen gehören:

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{NH_2} + \genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{\overset{|}{COOH}} = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=}C.OH}{\overset{|}{N{=}C.OH}} + 2H_2O.$$

Wir wollen die wichtigsten Derivate des Benzols, in Reihen geordnet, noch einmal hier aufführen.

Hydroxylderivate.

1. Monohydroxylderivate: $C_6H_5(OH)$ Phenol.
2. Dihydroxylderivate: $C_6H_4(OH)_2$, Resorcin, Brenzcatechin, Hydrochinon.
3. Trihydroxylderivate: $C_6H_3(OH)_3$, Pyrogallussäure, Phloroglucin, Oxyhydrochinon.

Carboxylderivate.

1. Monocarbonsäure: $C_6H_5CO_2H$ Benzoësäure.

2. Dicarbonsäuren: $C_6H_4(CO_2H)_2$:
 1) Orthoverb. Phtalsäure,
 2) Metaverb. Isophtalsäure,
 3) Paraverb. Terephtalsäure.

3. Tricarbonsäuren: $C_6H_3(CO_2H)_3$:
 1) 1. 2. 3. Hemimellithsäure,
 2) 1. 2. 4. Trimellithsäure,
 3) 1. 3. 5. Trimesinsäure.

4. Tetracarbonsäuren: $C_6H_2(CO_2H)_4$:
 1) Pyromellithsäure,
 2) Prehnitsäure,
 3) Mellophansäure.

5. Pentacarbonsäure: (unbekannt).

6. Hexacarbonsäure: $C_6(CO_2H)_6$ Mellithsäure.

In anderer Reihenfolge begegnen uns:

1. Phenylameisensäure: $C_6H_5CO_2H$ Benzoësäure.
2. Phenylessigsäure: $C_6H_5.CH_2CO_2H$ Alphatoluylsäure.
3. Phenylglycolsäure: $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ Mandelsäure.
4. Phenylpropionsäure: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$ Hydrozimmtsäure.
5. Phenylacrylsäure: $C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H$ Zimmtsäure.

Kohlenwasserstoffe.

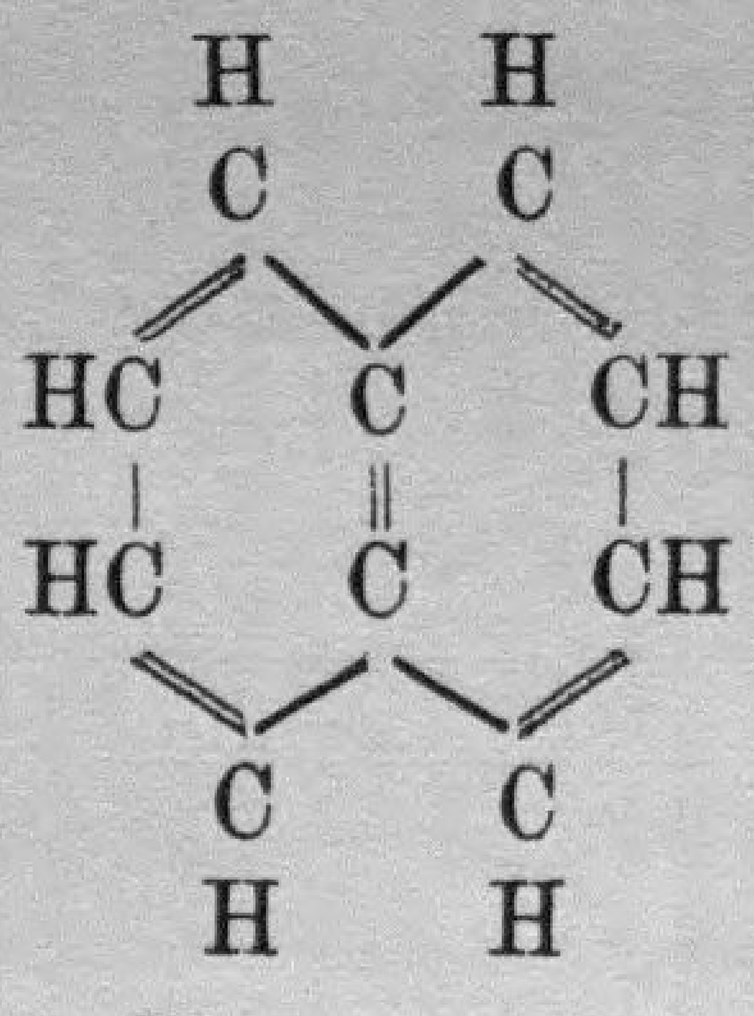
1. Benzol, C_6H_6 Sdp. 82°.
2. Methylbenzol, Toluol $C_6H_5CH_3 = C_7H_8$ Sdp. 111°.
3. Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5 = C_8H_{10}$ Sdp. 134°.
4. Propylbenzol $C_6H_5.C_3H_7$ Sdp. 157°.
 Isopropylbenzol, Cumol $C_6H_5.C_3H_7 = C_9H_{12}$ Sdp. 151°.
5. Butylbenzol } $C_6H_5.C_4H_9 = C_{10}H_{14}$ Sdp. 180°.
 Isobutylbenzol } Sdp. 167°.
6. Amylbenzol $C_6H_5(C_5H_{11}) = C_{11}H_{16}$ Sdp. 193°.
7. Dimethylbenzole, Xylole $C_6H_4(CH_3)_2 = C_8H_{10}$ Sdp. 140°.
8. Methyläthylbenzole $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5) = C_9H_{12}$ Sdp. 160°.
9. Methylpropylbenzol, Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7) = C_{10}H_{14}$ Sdp. 175°.
10. Diäthylbenzol $C_6H_4(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{14}$ Sdp. 178°.

11. Methylamylbenzol $C_6H_4(CH_3)(C_5H_{11}) = C_{12}H_{18}$ Sdp. 213°.
12. Trimethylbenzole*) $C_6H_3(CH_3)_3 = C_9H_{12}$ Sdp. 166°.
13. Dimethyläthylbenzol, Aethylxylol $C_6H_3(CH_3)_2C_2H_5 = C_{10}H_{14}$ Sdp. 184°.
14. Dimethylamylbenzol, Amylxylol $C_6H_3(CH_3)_2C_5H_{11} = C_{13}H_{20}$ Sdp. 233°.

*) Pseudocumole im Steinkohlentheer und das Mesitylen.

Naphtalin.

Im Steinkohlentheer findet sich neben Benzol und seinen Methylsubstituten in sehr reichlicher Menge ein Kohlenwasserstoff, welcher stets sich bildet, wenn organische Stoffe selbst der einfachsten Constitution, wie z. B. Alkohol, Essigsäure, bei Luftabschluss der Rothglühhitze ausgesetzt werden, in vorzüglicher Quantität jedoch, wenn hoch constituirte organische Stoffe bei Rothgluth der trockenen Destillation unterworfen werden. Es ist dies das Naphtalin, $C_{10}H_8$. Das Naphtalin muss auch vom Benzol hergeleitet werden, weil es Benzolderivate liefert. Seine Constitution ist folgende:

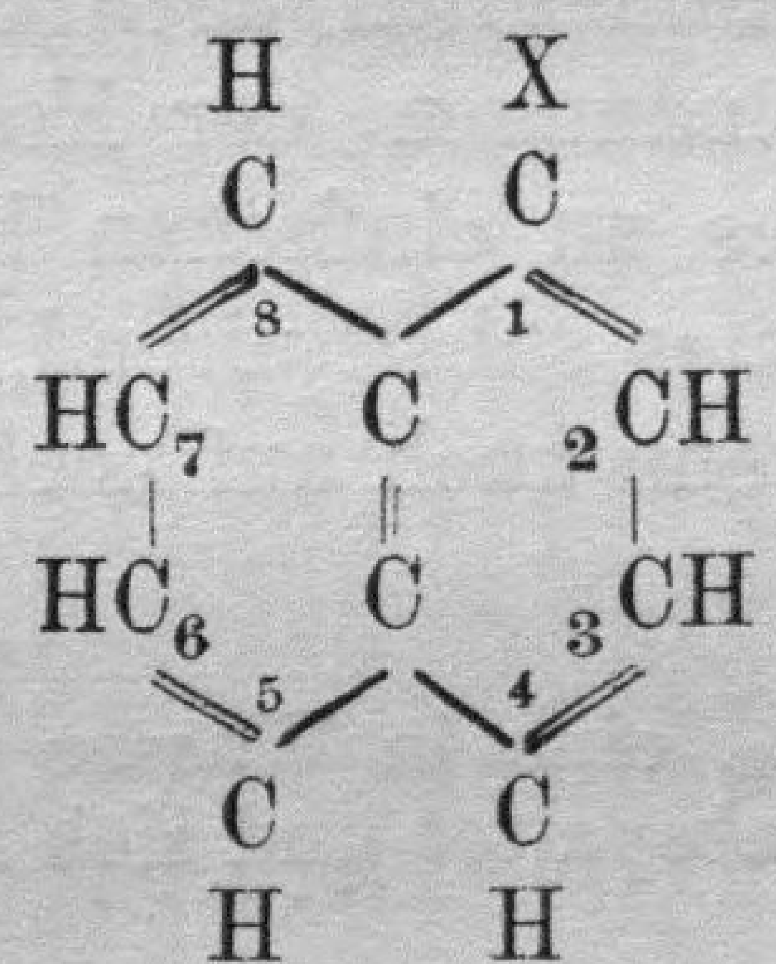


In einem Benzolring sind an zwei benachbarten Stellen die Wasserstoffe durch den zweiwerthigen Kohlenwasserstoffrest C_4H_4 oder $-CH=CH-CH=CH-$ vertreten.

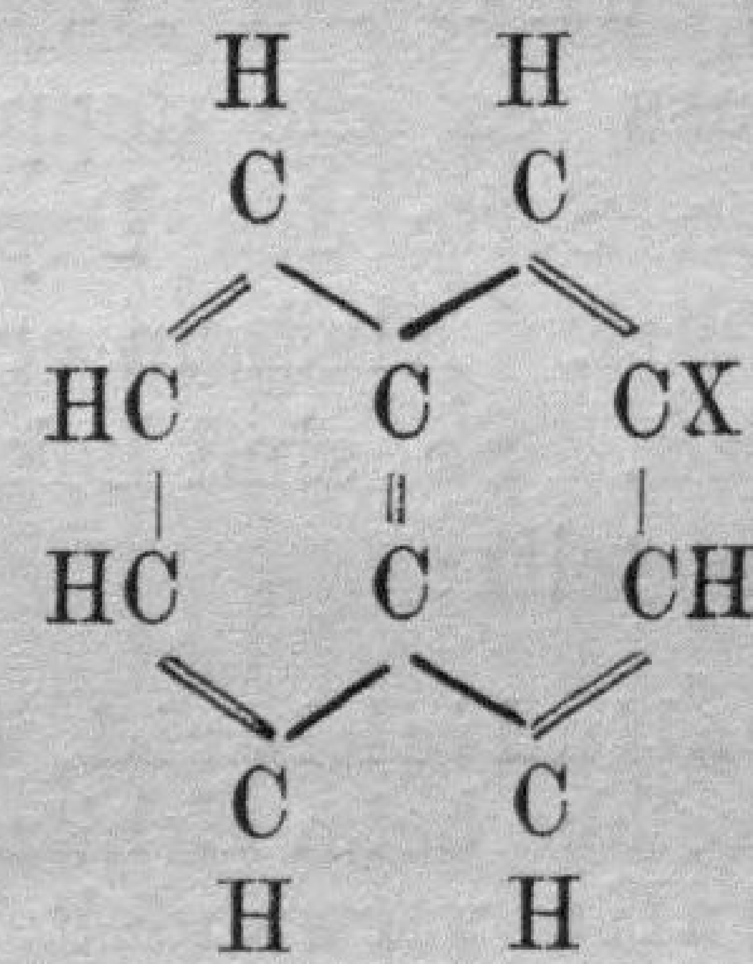
Dieser Kohlenwasserstoffrest ist aber nichts anderes als ein Stück Benzolring, da die alternirende einfache und doppelte Bindung bei ihm wiederkehrt, und er an den anderen Benzolring sich so anschliesst, dass ein neuer Benzolring entsteht. Dadurch gewährt das Naphtalin das Bild eines doppelten, so zu sagen zusammengeschweissten Benzolringes. Man sieht auch sofort, dass das Naphtalin eine Unzahl von Substitutionsproducten liefern kann, dass die Zahl der Isomeren

noch beträchtlich grösser sein muss, als bei den Benzolderivaten, wir werden jedoch nur wenige wichtige Verbindungen hervorheben.

Das Naphtalin vermag schon zwei Reihen von Monosubstituten zu liefern, je nachdem das den Wasserstoff vertretende Element (oder die Atomgruppe) in der Nähe der beiden wasserstofflosen Kohlenstoffatome sich befindet oder nicht. Bezeichnen wir das substituirte Element mit X, so würden die beiden Verbindungen möglich sein:



α-Verbindung



β-Verbindung.

Es müssten ferner, wenn zwei Wasserstoffatome im Naphtalin durch andere Elemente oder Atomgruppen ausgetauscht sind, selbst wenn die Substitution in der einen Hälfte des Doppelringes stattgefunden hat, wie es thatsächlich in den meisten Fällen ist, vier Isomere existiren, anderenfalls sogar noch ausserdem sechs Isomere. Bezeichnen wir die 8 Wasserstoffatome des Naphtalins mit Ziffern, wie es in der einen Figur geschehen ist, so haben wir für

Monosubstitute: 1) $C_{10}H_7.X(1)$ oder $C_{10}H_7.X(4)$
2) $C_{10}H_7.X(2)$ oder $C_{10}H_7.X(3)$

Disubstitute: 1) $C_{10}H_6.X_2(1.2)$
2) $C_{10}H_6.X_2(1.3)$
3) $C_{10}H_6.X_2(1.4)$
4) $C_{10}H_6.X_2(2.3)$

ferner 5) $C_{10}H_6.X_2(1.5)$; 6) $C_{10}H_6.X_2(1.6)$; 7) $C_{10}H_6.X_2(1.7)$; 8) $C_{10}H_6.X_2(1.8)$; 9) $C_{10}H_6.X_2(2.6)$; 10) $C_{10}H_6.X_2(2.7)$.

Für dreifach substituirte Verbindungen giebt es, wenn die Substitution nur in der einen Hälfte des Benzolrings erfolgt ist, nur zwei Isomere (1.2.3 und 1.2.4), für vierfach substituirte ist unter derselben Einschränkung nur eine Verbindung möglich.

Das **Naphtalin,** $C_{10}H_8$, ist ein weisser, in rhombischen Blättern krystallisirender, eigenthümlich riechender und brennend schmeckender Körper, welcher bei 79° schmilzt und bei 218° siedet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird es in Oxalsäure und Phtalsäure übergeführt (s. später).

$$C_{10}H_8 + 8O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Phtalsäure.}}{C_8H_6O_4}$$

Chlor wirkt auf Naphtalin anfänglich nach der Richtung ein, dass es die doppelten Bindungen der Kohlenstoffe auf der einen Seite des Doppelringes zu einfachen löst, sich also hinzuaddirt. Alsdann erst wirkt es substituirend, Wasserstoff ersetzend. So sind bekannt, wenn auch auf noch anderen Wegen dargestellt:

Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche beim Erhitzen HCl abspaltet und sich in Monochlornaphtalin verwandelt.

Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, in grossen Rhomboëdern krystallisirende, bei 182° schmelzende und beim Destilliren in Dichlornaphtalin und Salzsäure zerfallende Substanz.

α Monochlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$, aus Naphtalindichlorid darstellbar; farblose, bei 255° siedende, ölige Flüssigkeit.

β Chlornaphtalin, aus β Naphtol mittelst Phosphorpentachlorid dargestellt, ist eine krystallinische, bei 61° schmelzende, bei 256° siedende Masse.

Monochlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_7Cl . Cl_4$, prismatische, bei 130° schmelzende Krystalle, welche beim Destilliren Trichlornaphtalin geben.

Dichlornaphtalin, $C_{10}H_6Cl_2$, ist in sieben Isomeren bekannt, welche sich durch ihre Schmelzpunkte und ihre Krystallform hauptsächlich unterscheiden.

Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$, ist in 4 Isomeren bekannt.

Tetrachlornaphtalin, $C_{10}H_4Cl_4$, bei 130° schmelzende, nadelförmige Krystalle.

Das Tetrachlornaphtalin ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin, ebenso wie Naphtalintetrachlorid das letzte Additionsproduct des Naphtalins mit Chlor ist. Vergegenwärtigen wir uns das Constitutionsbild des Naphtalins, so sehen wir, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Naphtalin die Substitution sowohl wie die Addition (d. h. die Loslösung der doppelten Bindung zu einer einfachen) nur auf der einen Seite des Doppelringes erfolgt.

Dieselbe Auflösung der doppelten Kohlenstoffbindung zur ein-

fachen (auf der einen Seite des Doppelrings) kann durch Wasserstoff bewirkt werden, wenn Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phosphor auf 250° erhitzt wird. Man erhält so Naphtalintetrahydrür, $C_{10}H_{12}$, ein bei 205° siedendes Oel.

Endlich sei noch erwähnt das Perchlornaphtalin, welches durch Chlor bei Gegenwart von Antimonpentachlorid dargestellt wird. Es schmilzt bei 135°.

Brom wirkt in ähnlicher Weise wie Chlor auf Naphtalin ein, nur dass es weniger leicht Additionsproducte liefert. So sind dargestellt worden:

α Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$, bei 277° siedendes Oel (die β Verbindung schmilzt bei 68°).

Dibromnaphtalin, $C_{10}H_6Br_2$, zwei Isomere, bei 81° und bei 127° schmelzend.

Tribromnaphtalin, $C_{10}H_5Br_3$ (Schmelzp. 75°).

Tetrabromnaphtalin, $C_{10}H_4Br_4$.

Durch Salpetersäure erhält man folgende Nitrosubstitutionsproducte des Naphtalins:

Nitronaphtalin, $C_{10}H_7(NO_2)$, gelbe, rhombische, bei 61° schmelzende Krystalle.

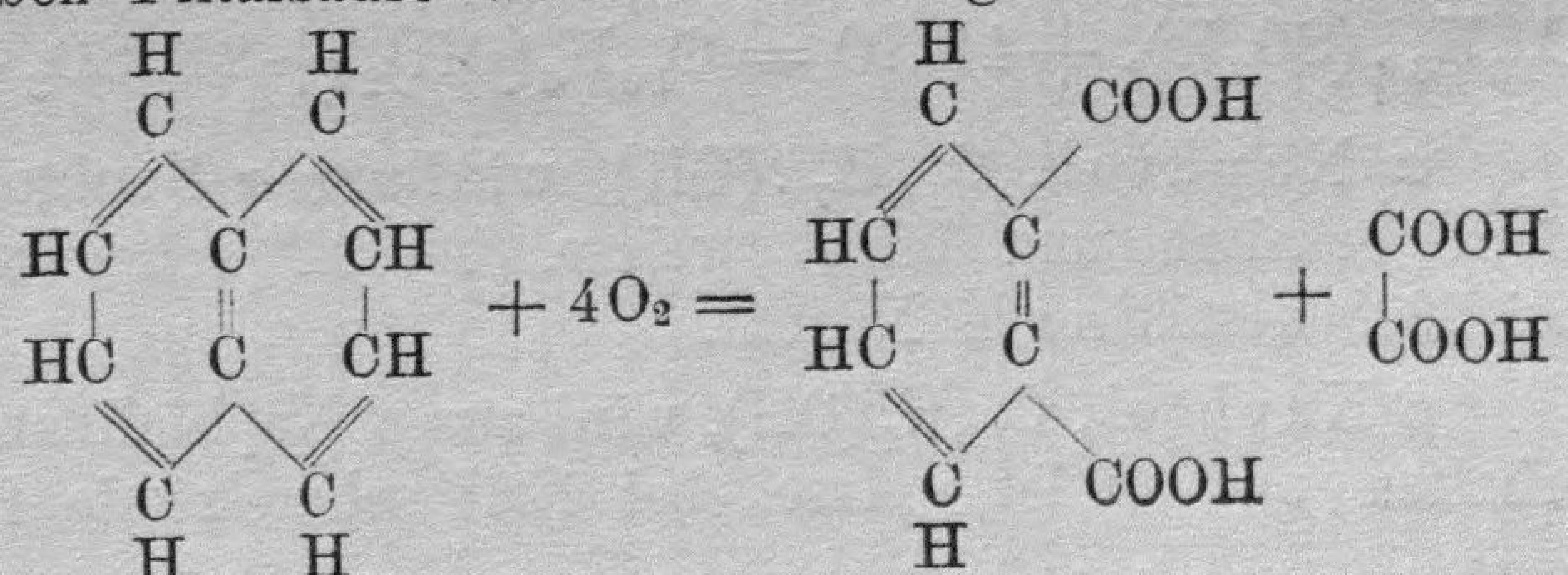
Dinitronaphtalin, $C_{10}H_6(NO_2)_2$. Es giebt drei Isomere; das eine schmilzt bei 214°, das andere bei 170°, das dritte bei 144°.

Trinitronaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_3$ ist in drei Modificationen bekannt. Die α Verbindung bildet grosse, bei 122° schmelzende Blätter, die β Verbindung kleine, bei 218° schmelzende Krystalle, die γ Verbindung feine, bei 147° schmelzende Nadeln.

Tetranitronaphtalin, $C_{10}H_4(NO_2)_4$, bei 200° schmelzende Nadeln.

Die Salpetersäure wirkt jedoch nicht nur substituirend auf Naphtalin ein, sondern auch oxydirend, und zwar in der Weise, dass die eine Seite des Naphtalindoppelringes gesprengt wird, zwei Kohlenstoffatome abgespalten werden, während zwei Kohlenstoffatome am Benzolring haften bleiben, und so eine Dicarbonsäure entsteht: Phtalsäure.

Neben Phtalsäure wird Oxalsäure gebildet:



Naphtalin Phtalsäure Oxalsäure.

Aus den nitrirten Naphtalinen erhält man durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs amidirte Naphtaline (s. S. 288), aus dem Nitronaphtalin ist auch durch Erhitzen mit Zinkstaub Azonaphtalin, $C_{10}H_7{-}N{=}N{-}C_{10}H_7$, dargestellt worden.

α Naphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_7 . SO_3H$, entsteht vorzüglich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin bei niederer Temperatur (bei 80°), bildet eine zerfliessliche Krystallmasse, welche beim Erhitzen mit Wasser auf 200° zerfällt in Schwefelsäure und Naphtalin:

$$C_{10}H_7 . SO_3H + H_2O = C_{10}H_8 + H_2SO_4.$$

Sie ist eine einbasische Säure. Ihr Bleisalz verbrennt beim Erhitzen mit russender Flamme.

β Naphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_7 . SO_3H$, entsteht vorzüglich bei höherer Temperatur (bei 160°), bildet nicht zerfliessende Krystalle und zerfällt nicht beim Erhitzen mit Wasser. Ihr Bleisalz verglimmt beim Erhitzen wie Zunder.

Naphtalindisulfonsäure, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$, entsteht in zwei Modificationen beim Erhitzen von Naphtalin mit überschüssiger Schwefelsäure auf 160°.

Chlor und Salpetersäure geben mit diesen Sulfonsäuren weitere Substitutionsproducte, aber auch hier erstreckt sich die Substitution nur auf 4H.

Wird Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid stark erhitzt, so erhält man Naphtalintetrasulfonsäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_4$.

Werden die Naphtalinsulfonsäuren mit Kaliumhydrat geschmolzen, so wird die Gruppe SO_3H gegen OH ausgetauscht, und man erhält neben schwefligsaurem Kalium die Hydroxylsubstitute des Naphtalins, die Naphtole.

$$C_{10}H_7 . SO_3H + 2KHO = C_{10}H_7 . OH + K_2SO_3 + H_2O$$

$$C_{10}H_6 . (SO_3H)_2 + 4KHO = C_{10}H_6(OH)_2 + 2K_2SO_3 + 2H_2O.$$

α Naphtol, $C_{10}H_7 . (OH)$, wird aus α Naphtalinsulfonsäure erhalten und bildet weisse, bei 94° schmelzende und bei 280° destillirende Nadeln.

β Naphtol, $C_{10}H_7(OH)$, wird aus β Naphtalinsulfonsäure erhalten und bildet weisse, bei 122° schmelzende Blättchen.

Aus den beiden Naphtolen sind Aether, Sulfonsäuren und

Nitroproducte dargestellt worden. Ein vom α Naphtol sich ableitendes Dinitronaphtol ist ein gelber Farbstoff (Naphtalingelb), welcher in der Färberei Verwendung findet. Ebenso finden die Sulfonsäuren der beiden Naphtole zur Darstellung von Azofarbstoffen (S. 225) vielfache Anwendung.

Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$, sind zwei bekannt, von denen das eine durch Erhitzen des Naphtochinons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellt, farblose, bei 176° schmelzende Nadeln, das andere durch Schmelzen von α naphtalindisulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydrat erhalten, farblose, bei 186° schmelzende und schon bei 160° in breiten Blättern sublimirende Nadeln bildet.

Aus dem β naphtalindisulfonsauren Kalium wird beim Schmelzen mit Kaliumhydrat nur ein β naphtolsulfonsaures Kalium erhalten.

Auch ein Trioxynaphtalin, $C_{10}H_5(OH)_3$, durch Reduction von Oxynaphtochinon erhalten, ist bekannt.

Die Naphtole entsprechen in ihren charakteristischen Eigenschaften vollkommen den Phenolen.

Dem vom Benzol sich herleitenden Chinon, $C_6H_4O_2$, (s. S. 212) entspricht auch ein vom Naphtalin derivirender Körper, Naphtochinon genannt, $C_{10}H_6O_2$.

Das Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, ist ein in gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirender Körper, welcher bei 125° schmilzt und in Alkohol, Aether und Eisessig löslich ist. Von ihm leiten sich her

Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, dargestellt aus dem oben erwähnten Naphtalingelb und chlorsaurem Kalium, bildet goldgelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, welche bei 189° schmelzen. Durch Reduction mit schwefliger Säure geht das Dichlornaphtochinon (wie das gew. Chinon in Hydrochinon s. S. 212) in Dichlornaphtohydrochinon, $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$, über, welches röthlich gefärbte, bei 140° schmelzende Nadeln bildet. Die Alkalien wirken auf Dichlornaphtochinon in der Richtung ein, dass sie Chlor gegen Hydroxyl austauschen; es entstehen zwei Verbindungen $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$ Chloroxynaphtalinsäure und $C_{10}H_4(OH)_2O_2$ Naphtazarin. Wir werden später einen analog constituirten Körper kennen lernen, welcher eine sehr bedeutende Rolle in den Gewerben spielt, das Alizarin.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Dichlornaphtochinon in Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$, es hat sich also hier die Substitution bis in die zweite Hälfte des Doppelringes erstreckt.

Ausser diesem, dem Benzochinon, $C_6H_4O_2$, völlig ähnlichen Naphtochinon ist ein zweiter als β.-Naphtochinon bezeichneter Körper $C_{10}H_6O_2$ durch Oxydation des Amido-β-Naphtols erhalten worden, welcher in rothen, bei 115° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Wird naphtalinsulfonsaures Kalium mit Cyankalium vermischt der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man Cyannaphtalin, $C_{10}H_7CN$:

$$C_{10}H_7 . KSO_3 + KCN = C_{10}H_7CN + K_2SO_3.$$

Aus dem α naphtalinsulfonsauren Kalium erhält man das α Cyannaphtalin, $C_{10}H_7 . CN$, eine bei 37° schmelzende und bei 298° siedende, krystallinische Substanz, die einmal geschmolzen, auch nach dem Erkalten längere Zeit flüssig bleibt; aus dem β naphtalinsulfonsauren Kalium erhält man das β Cyannaphtalin, $C_{10}H_7 . CN$, welches bei 66° schmilzt und bei 305° siedet. Durch Kochen mit Kali gehen beide Cyanide in die entsprechenden Carbonsäuren über:

$$C_{10}H_7 . CN + 2H_2O = C_{10}H_7 . CO_2H + NH_3.$$

Aus dem α Cyannaphtalin erhält man die α Naphtoësäure, $C_{10}H_7 . CO_2H$, welche weisse, bei 160° schmelzende Krystallnadeln darstellt.

Aus dem β Cyannaphtalin erhält man dagegen β Naphtoësäure, welche in bei 184° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beide sind einbasische Säuren, deren Salze ebenfalls Isomerie zeigen.

Dicyannaphtaline, $C_{10}H_6(CN)_2$, sind auf verschiedenen Wegen dargestellt worden, und in der That kennt man deren vier von einander unterschiedene (s. oben).

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ Dicyannaphtalin, $C_{10}H_6(CN)_2$. Aus diesen vier Dicyaniden lassen sich auch vier Dicarbonsäuren darstellen, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ Dicarbonaphtoësäure, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$.

Aus den Nitronaphtalinen erhält man durch Reduction die Amidonaphtaline.

Mononitronaphtalin liefert Amidonaphtalin oder Naphtylamin, $C_{10}H_7NH_2$, die beiden Dinitronaphtaline zwei Diamidonaphtaline, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, auch aus dem Trinitronaphtalin ist ein Triamidonaphtalin, $C_{10}H_5(NH_2)_3$, erhalten worden. Alle diese Amide sind Basen und liefern mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Hervorzuheben sind: α.-Amidonaphtalin, bei 50° schmelzende, unangenehm riechende Nadeln, die durch oxydirende Substanzen dunkel gefärbt werden. β.-Amidonaphtalin, durch Erhitzen von β.-Naphtol mit Ammoniak darstellbar, bildet bei 112° schmelzende, geruchlose Blättchen. Die beiden Amidonaphtaline, namentlich aber deren Sulfonsäuren, finden zur Darstellung vieler Azofarbstoffe mannigfache Anwendung.

Das Naphtalin kann wie die Benzolderivate reducirt werden, d. h. es kann Wasserstoff aufnehmen. Aber auch hier werden nur die doppelten Bindungen der einen Hälfte des Doppelringes gelöst, das Naphtalin nimmt entweder zwei oder vier Atome Wasserstoff auf und liefert $C_{10}H_{10}$ und $C_{10}H_{12}$ (s. S. 285).

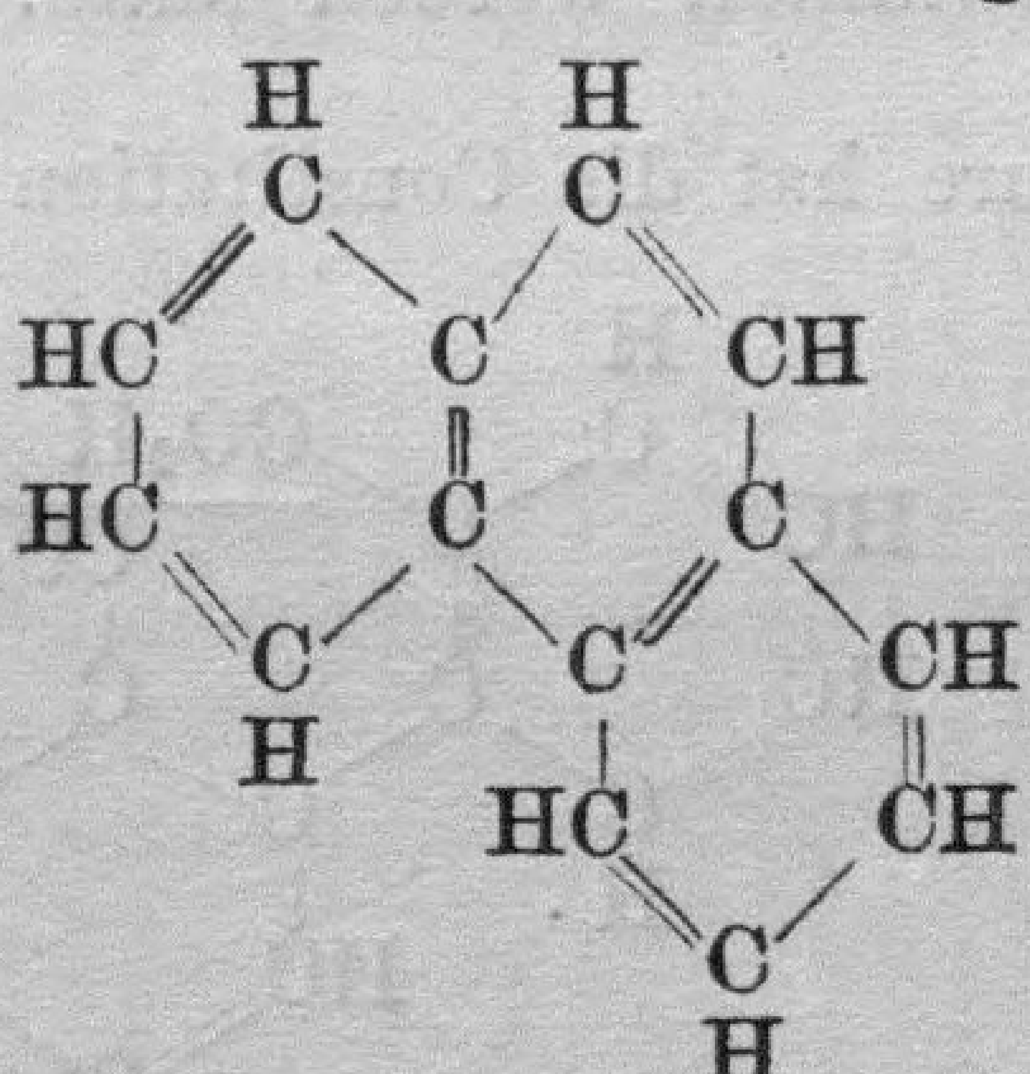
Unterchlorige Säure wirkt in gleicher Richtung, d. h. Doppelverbindungen der einen Hälfte lösend, man erhält zunächst $C_{10}H_{10}Cl_2O_2$ $=C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$:

$$C_{10}H_8 + 2HClO = C_{10}H_{10}Cl_2O_2,$$

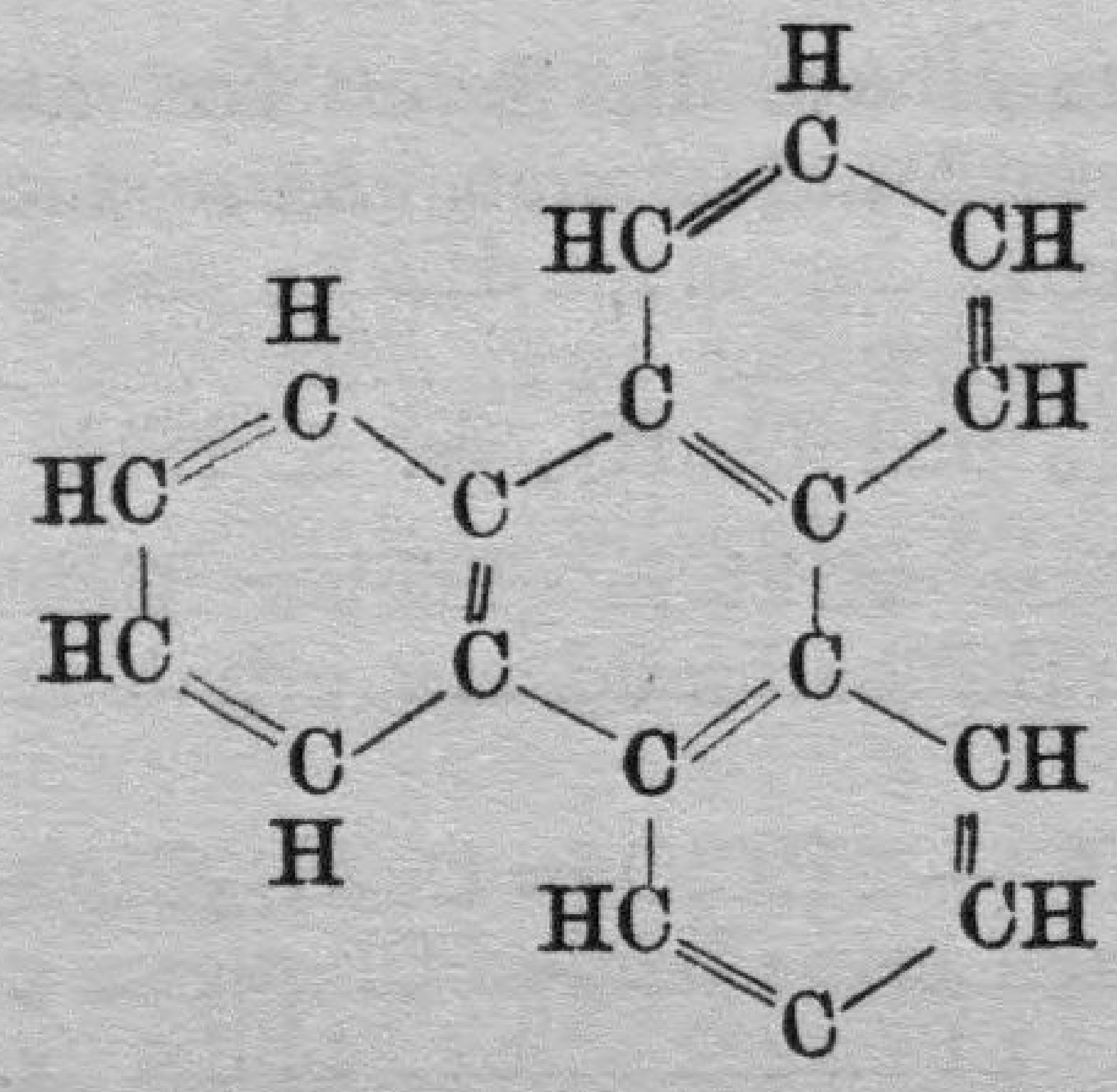
welches durch Kalilauge seine beiden Cl gegen zwei OH austauscht und $C_{10}H_8(OH)_4$, Naphtenalkohol, bildet (s. S. 270).

Neben dem Naphtalin kommen im Steinkohlentheer Methylnaphtalin $C_{10}H_7.CH_3$, Dimethylnaphtalin etc., wahrscheinlich stets in mehreren Modificationen, vor. Es sind hochsiedende Oele.

Wir haben im Naphtalin eine eigenthümliche Fortsetzung oder Verdoppelung des Benzolringes kennen gelernt. Es können aber noch mehrere solcher Anlagerungen an den Benzolkern gedacht werden. Da der Benzolring aus drei Paaren von Kohlenstoffatomen besteht, die unter einander durch doppelte Bindung verkettet sind, (C=C), und von denen, wie wir beim Naphtalin gesehen haben, ein Paar benutzt wird, um mit dem Rest C_4H_4 sich zu vereinigen, so wird, wenn wir ein zweites Paar Kohlenstoffatome des Benzolkerns ebenfalls ihre beiden H gegen die Gruppe $C_4H_4{}^{=}$ austauschen lassen, ein Körper von der Structur erzeugt werden:



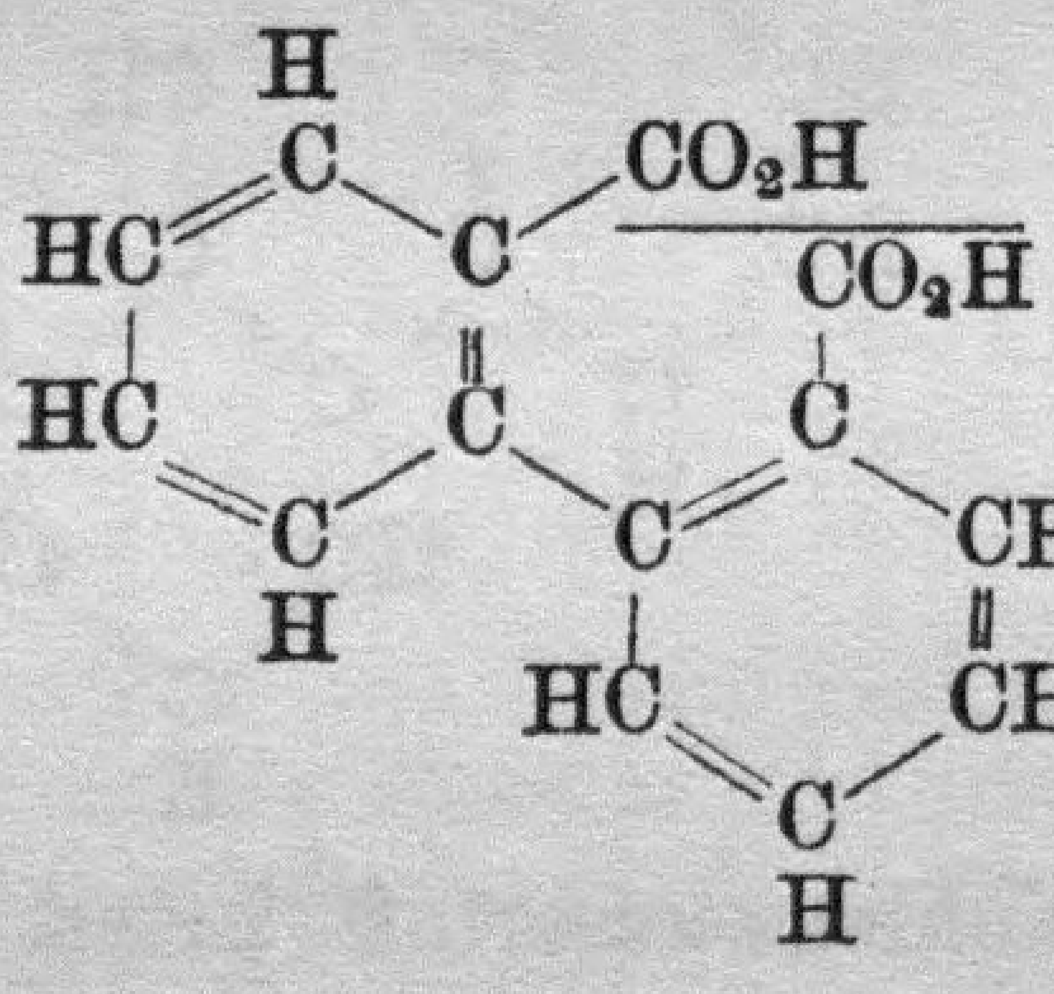
$C_{14}H_{10}$. Dieser Kohlenwassertoff heisst **Phenanthren.** Das dritte Kohlenstoffpaar im Benzolring kann aber auch noch seine H gegen die Gruppe C_4H_4 austauschen und so den Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$ **Chrysen** erzeugen:



Es ist noch ungewiss, ob diese Art der Aneinanderschweissung von Benzolringen noch weiter erfolgt. Zwar kennt man einen noch kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoff als das Chrysen, Picen genannt, $C_{22}H_{14}$, jedoch ist über dessen Constitution noch nichts bekannt.

Das Phenanthren, $C_{14}H_{10}$, ist wie das Benzol und das Naphtalin ein Bestandtheil des Steinkohlentheers, kann jedoch auch künstlich erhalten werden, wenn Stilben (s. S. 238) in Dampfform durch ein stark glühendes Rohr geleitet wird. Es krystallisirt in Blättchen, die bei 100° schmelzen und bei 340° sieden. Durch Oxydation geht es in sein Chinon, $C_{14}H_8O_2$, und in eine Dicarbonsäure, die Diphensäure, (Diphenyldicarbonsäure), $C_{14}H_{10}O_4 = C_{12}H_8(CO_2H)_2$, über, welche ihrerseits in Diphenyl, $C_6H_5.C_6H_5$, (s. S. 205) umgewandelt werden kann.

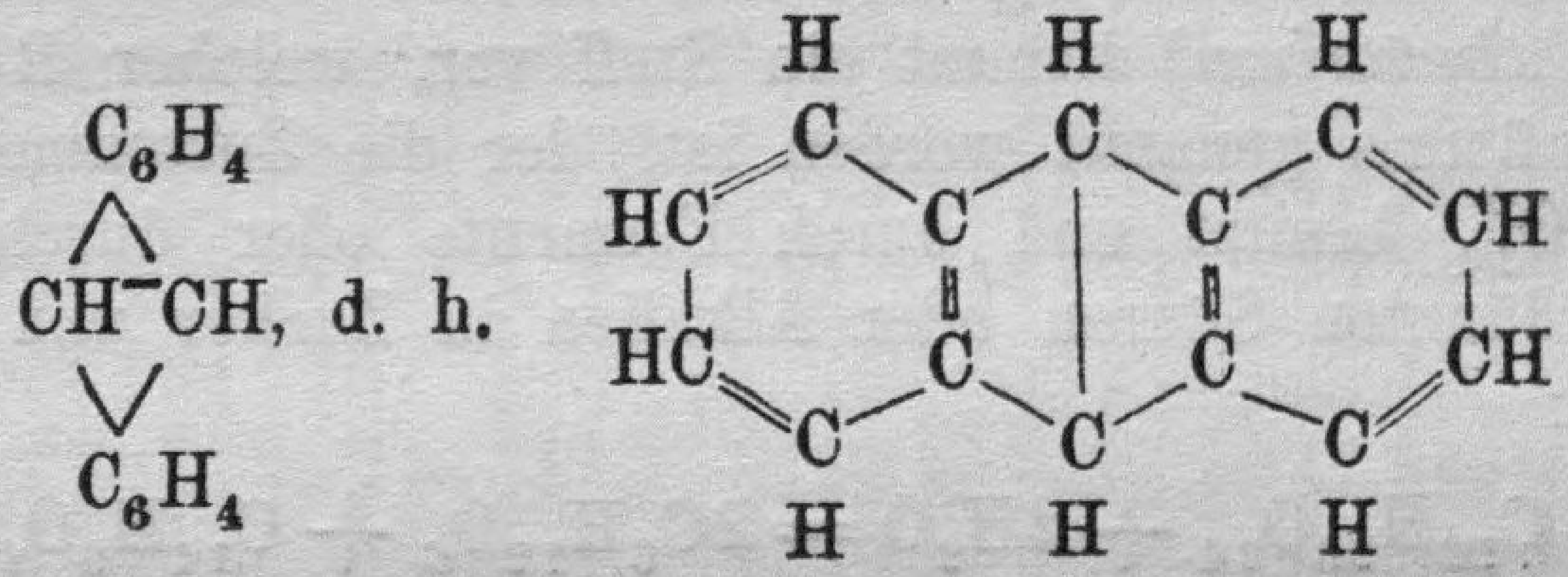
Die Diphensäure hat die Constitution:



Es ist also bei der Oxydation der mittlere Benzolring des Phenanthrens gelöst und die beiden vorher an einander gebundenen CH in zwei CO_2H übergeführt worden.

Isomer mit dem Phenanthren ist das **Anthracen,** welches ebenfalls ein Bestandtheil des Steinkohlentheers ist. Es kann synthetisch durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° dargestellt werden und ist ein weisser, in Blättern krystallisirender, bei 213° schmelzender Körper.

Seine Constitution ist wahrscheinlich



Es unterscheidet sich demnach vom Phenanthren dadurch, dass es kein Diphenylderivat ist. Das Phenanthren kann nämlich als Aethylen aufgefasst werden, in welchem 2 H durch den zweiwerthigen Rest des Diphenyls $C_6H_5 . C_6H_5$ ersetzt sind, das Anthracen dagegen als Aethan, in welchem 4 H durch zwei zweiwerthige Benzolreste ausgetauscht sind:

Phenanthren: $\begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \qquad \| \\ C_6H_4-CH \end{matrix}$, Anthracen: $C_6H_4<\begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix}>C_6H_4$.

Das Anthracen wird durch Chlor in Anthracenbichlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, verwandelt. Brom erzeugt einen Körper, welcher zugleich Additions- und Substitutionsproduct des Anthracens ist, das Dibromanthracentetrabromid, $C_{14}H_8Br_2.Br_4$, Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, (s. S. 35) erzeugt mit Anthracen die Anthracencarbonsäure, $C_{14}H_9CO_2H$:

$$C_{14}H_{10} + COCl_2 + H_2O = C_{14}H_9(CO_2H) + 2HCl.$$

Von Wichtigkeit sind jedoch nur das Chinon des Anthracens, das Anthrachinon, mit seinen Derivaten.

Erhitzt man Anthracen mit Salpetersäure, so wird Anthrachinon gebildet, $C_6H_4<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>C_6H_4$, welches bei 277° schmelzende Krystalle bildet.

Das Anthrachinon liefert mit Schwefelsäure behandelt Anthrachinonsulfonsäure, $C_{14}H_7O_2(SO_3H)$, deren Kalium- oder Natriumsalz mit Kaliumhydrat geschmolzen unter gleichzeitiger Oxydation die Sulfongruppe gegen die Hydroxylgruppe

austauscht, so dass ein Körper $C_{14}H_6(OH)_2O_2 = C_{14}H_8O_4$ entsteht, Dioxyanthrachinon oder Alizarin.

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, ist wie Indigblau ein Pflanzenfarbstoff, welcher in den Pflanzen nicht fertig gebildet vorkommt, sondern aus einem in den Pflanzen enthaltenen Glycosid durch eine Art Gährung entsteht. In der Wurzel des Krapps (*Rubia tinctorium*) kommt ein Stoff vor, welcher Ruberythrinsäure genannt worden ist, der die Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_{14}$ besitzt und durch Fermente oder durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Zucker und Alizarin zerfällt:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_4.$$

Das Alizarin krystallisirt mit $3H_2O$ in gelbrothen Prismen, die bei 100^0 unter Wasserverlust roth werden und bei stärkerem Erhitzen in rothen Nadeln sublimiren. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich, dagegen löst es sich leicht in Alkalien mit purpurrother Farbe auf. Die alkalische Lösung zeigt schöne Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Veränderung zu erleiden mit rother Farbe löslich und wird auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Hydroalizarin, $C_{14}H_{10}O_4$, verwandelt, durch Salpetersäure in ein Nitroproduct.

Das Alizarin zeigt die Eigenschaften einer Säure, es verbindet sich mit Basen und verdankt dieser Eigenschaft seine Löslichkeit in Alkalien. Seine Verbindungen mit alkalischen Erden sind unlöslich, noch mehr mit Thonerde und Eisenoxyd, es wird daher durch diese Stoffe aus seiner Lösung in Alkalien gefällt. In der Türkischroth-Färberei wird die Thonerdeverbindung des Alizarins erzeugt, indem die mit Alaunlösung getränkten (gebeizten) Zeuge in die Alizarinlösung gelegt werden, so dass in der Faser selbst die unlösliche Verbindung sich bildet.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das Alizarin zu Anthracen reducirt.

Neben dem Alizarin kommt in allen Krappwurzeln ein

oxydirtes Alizarin vor, welches aus dem ersteren durch den Sauerstoff der Luft allmählich entsteht, das Purpurin:

$$C_{14}H_5(OH)_3O_2 = C_{14}H_8O_5.$$

Es entsteht auch als Nebenproduct bei der Darstellung des künstlichen Alizarins. Das Purpurin ist in Wasser und Alkalien löslich, seine Thonerdeverbindung ist ebenfalls löslich. Es ertheilt Wolle etc. eine ähnliche Farbe wie das Alizarin.

Bei der künstlichen Darstellung des Alizarins entstehen ausserdem noch zwei dem Alizarin isomere Säuren, Anthraflavinsäure, über 330° schmelzende, gelbe, seidenglänzende Nadeln, und Isanthraflavinsäure, ebenfalls über 330° schmelzende, gelbe Nadeln bildend, aber mit 1 Mol. H_2O krystallisirend.

Ferner wird ein dem Alizarin isomerer Körper aus dem in der Faulbaumrinde (*Rhamnus frangula*) vorkommenden Glycosid, dem Frangulin, $C_{20}H_{20}O_{10}$, erhalten. Beim Kochen desselben mit Säuren entsteht neben Zucker die

Frangulinsäure, $C_{14}H_8O_4$, welche in orangegelben Nadeln mit $^1/_2$ Mol. H_2O krystallisirt und bei 252° schmilzt.

Ausser den erwähnten sind noch folgende Dioxyanthrachinone bekannt: Chinizarin, gelbrothe, bei 195° schmelzende Blättchen, Purpuroxanthin, gelbrothe, bei 262° schmelzende Nadeln, und Chrysazin, bei 191° schmelzende Blättchen.

Ebenso sind noch weitere, dem Purpurin isomere Verbindungen bekannt: das Anthrapurpurin, $C_{14}H_8O_5$, über 330° schmelzende, orangefarbene Blättchen; Flavopurpurin, lange goldgelbe Nadeln; Oxychrysazin, hellgelbe, bei 192° schmelzende Nadeln.

Endlich sind noch höher hydroxylirte Anthrachinone bekannt: das Anthrachryson, $C_{14}H_8O_6$, gelbrothe feine Nadeln, Rufiopin, $C_{14}H_8O_6$, gelbrothe Nadeln, und Rufigallussäure, $C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$, kleine, glänzende, braunrothe Krystalle.

Dem Alizarin homolog ist ein in den Wurzeln des Rhabarbers vorkommender gelber Farbstoff, die Chrysophansäure, $C_{15}H_{10}O_4$. Sie ist in der Pflanze nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst durch eine Art Gährung aus einem Glycosid, dem Chrysophan, $C_{27}H_{30}O_{14}$, welches in Zucker und den Farbstoff sich spaltet.

Die Chrysophansäure, $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$, krystallisirt mit einem Mol. H_2O in gelbrothen Nadeln, die bei 162° schmelzen. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird sie zu Methylanthracen reducirt.

Im Goa- oder Arrarobapulver (einer pulverigen Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger in Indien und Brasilien einheimischen

Bäume, (*Arrarobo*, *Angelim amargoso*) befindet sich als Hauptbestandtheil eine in gelben Blättchen oder Nadeln krystallisirende Verbindung, das Chrysarobin, $C_{30}H_{26}O_7$, welches bei 178° schmilzt, in sehr verdünnter Kalilauge unlöslich ist, in stärkerer Lauge mit gelber Farbe sich löst und in dieser Lösung Sauerstoff aus der Luft anzieht und dabei in Chrysophansäure sich verwandelt:

$$C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O.$$

Man benutzt das Chrysarobin wegen seiner Sauerstoff absorbirenden Eigenschaft als Mittel gegen Hautflechten etc.

Neben der Chrysophansäure ist in geringer Menge im Rhabarber ein dem Purpurin homologer Stoff, das Emodin $C_{15}H_{10}O_5$ enthalten.

Als weiteres Glied der Benzolring-Verkettungen ist das Chrysen anzusehen $C_{18}H_{12}$. Es findet sich ebenfalls im Steinkohlentheer, destillirt erst bei Rothgluth, ist ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, der bei 250° schmilzt, gewöhnlich aber gelb gefärbt ist. Chlor, Brom, Salpetersäure wirken substituirend, Chromsäure erzeugt das Chrysochinon, $C_{18}H_{10}O_2$, welches in Chrysohydrochinon, $C_{18}H_{10}(OH)_2$, in Dichlorchrysochinon, $C_{18}H_8Cl_2O_2$, und in Perchlorchrysochinon, $C_{18}Cl_{10}O_2$, übergeführt werden kann. An das Chrysen schliesst sich noch ein im Theer von harzreichen Nadelhölzern vorkommender Kohlenwasserstoff an, das Reten, $C_{18}H_{18}$, welches bei 98° schmelzende, perlmutterglänzende Blättchen bildet.

Im Steinkohlentheer sind ausserdem noch enthalten das Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$, bei 109° schmelzende Blätter, und das Pyren, $C_{16}H_{10}$, welche beiden ebenfalls Chlor, Brom, Nitrosubstitutionsproducte, ferner die Chinone und deren Substitutionsproducte liefern. Die Constitution des Fluoranthens ist wahrscheinlich $CH_2\begin{array}{l} \diagup C_6H_3-CH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ \diagdown C_6H_3-CH \end{array}$, die des Pyrens $\begin{array}{l} CH-C_6H_3-CH \\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ CH-C_6H_3-CH \end{array}$.

Endlich ist aus dem Braunkohlentheer ein bei 339° schmelzender, in farblosen Blättern krystallisirender Kohlenwasserstoff Picen, $C_{22}H_{14}$, isolirt worden.

An die bis jetzt betrachteten Verbindungen schliessen sich noch einige Körpergruppen an, deren Constitution entweder noch nicht erschlossen ist oder uns nicht erlaubt, sie

an irgend einen früheren Platz zu stellen, ohne nahe verwandte Körper weit von einander zu trennen. Wir werden diese Stoffe in einzelnen Gruppen abhandeln.

Camphergruppe.

In den Höhlungen alter Stämme eines auf Sumatra und Borneo wachsenden Baumes (*Dryobalanops Camphora*) findet sich ein Körper, Borneocampher oder Borneol genannt, $C_{10}H_{18}O$, ein krystallinischer, bei 206° schmelzender, bei 212° siedender Körper, der brennend schmeckt, den eigenthümlichen Camphergeruch zeigt, in Wasser unlöslich ist und die Polarisationsebene nach rechts dreht. Mit Chlorwasserstoffsäure liefert er ein Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, mit anderen Säuren ätherartige Verbindungen. Durch Salpetersäure wird er in gemeinen Campher übergeführt.

Campher, *Camphora*, $C_{10}H_{16}O$. Dieser findet sich im Campherbaum (in China und Japan einheimisch), bildet eine weisse, durchscheinende Masse, riecht eigenthümlich, schmeckt brennend, schmilzt bei 175° und siedet bei 205°. Er lässt sich mit dem Messer schneiden, doch schwer pulverisiren, leichter nach dem Anfeuchten mit Alkohol. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure, concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure löslich. Kleinere Partikel desselben auf Wasser geworfen schwimmen darauf mit rotirender Bewegung. Beim Erhitzen verbrennt er mit russender Flamme. Er dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts.

Mit Brom vereinigt er sich zu dem Additionsproduct, $C_{10}H_{16}Br_2O$, das durch Destillation unter Austritt von HBr in $C_{10}H_{15}BrO$ Monobromcampher sich verwandelt.

Durch wasserentziehende Substanzen (Phosphorsäure, Zinkchlorid) wird er in $C_{10}H_{14}$ (Cymol, Methylpropylbenzol) verwandelt, gleichzeitig aber auch tiefgreifend zersetzt, indem sich Methylbenzol (Toluol), Dimethylbenzol (Xylol), Trimethylbenzol (Pseudocumol) bilden.

Bei 300° mit Kalilauge digerirt nimmt er die Elemente des Wassers auf und verwandelt sich in Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$:

$$C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2.$$

Mit Salpetersäure längere Zeit gekocht nimmt er Sauerstoff auf und giebt Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$.

Durch Einwirkung von Natrium verwandelt er sich in Borneo-

campher $C_{10}H_{18}O$. Zuerst bildet sich die Natriumverbindung sowohl des Borneocamphers, als auch des Champhers selbst:

$$2C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{17}NaO + C_{10}H_{15}NaO,$$

von denen die erstere durch die Einwirkung von Kohlensäure und Wasser in Borneocampher zerlegt wird:

$$C_{10}H_{17}NaO + CO_2 + H_2O = C_{10}H_{18}O + NaHCO_3.$$

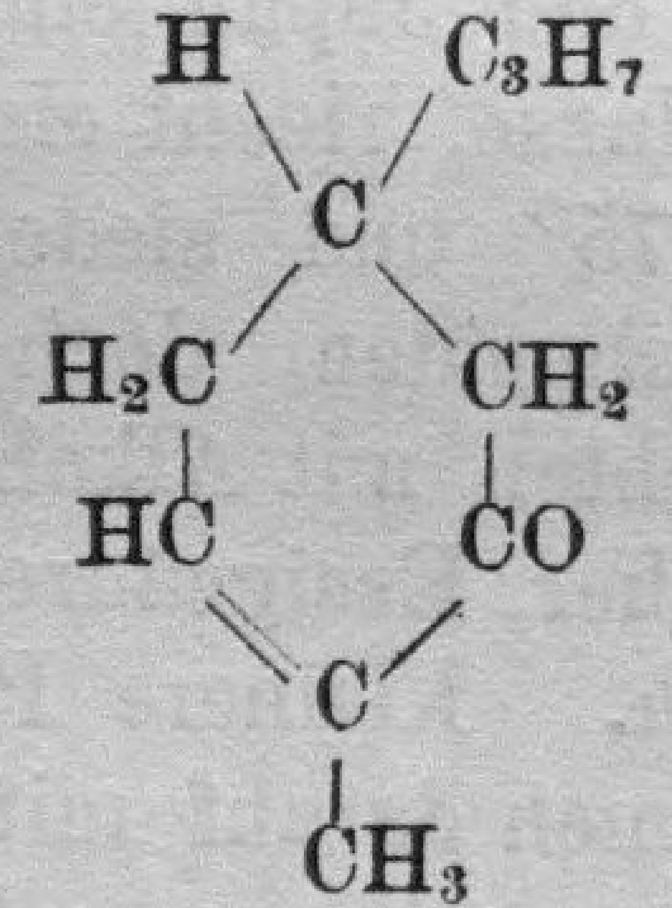
Camphersaures Calcium geht durch Destillation in einen dem Phoron $C_9H_{14}O$ (s. später) isomeren Körper über, welcher seinerseits durch Oxydation in Essigsäure, $C_2H_4O_2$, Adipinsäure (Dimethylbernsteinsäure), $C_6H_{10}O_4$, und Kohlensäure zerlegt wird:

$$C_9H_{14}O + 7O = \underset{\text{Essigs.}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Adipins.}}{C_6H_{10}O_4} + CO_2.$$

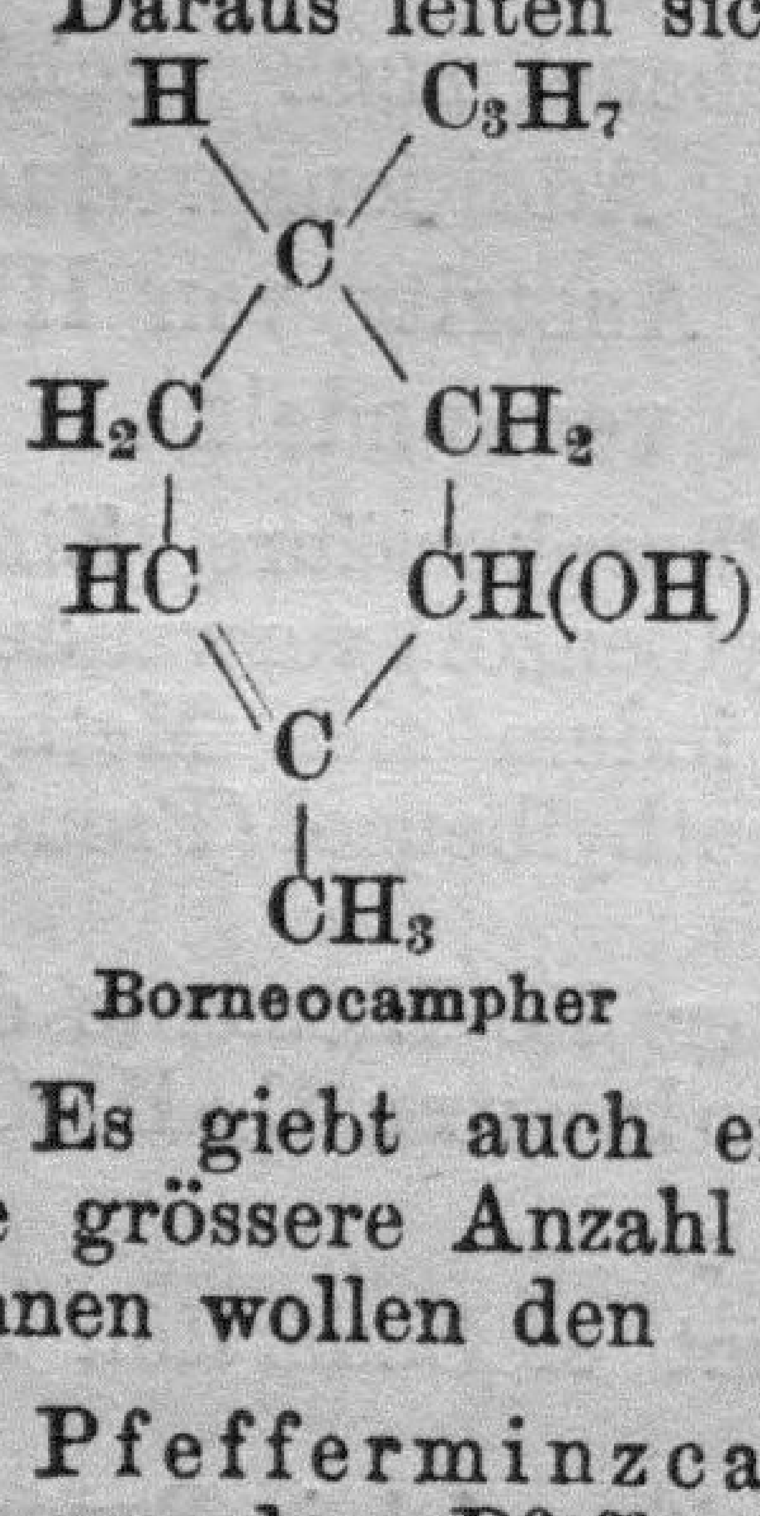
Durch Erhitzen mit Jod geht der Campher in Cymolphenol oder Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$, über: $C_{10}H_{16}O + J_2 = C_{10}H_{14}O + 2HJ$.

Aus allen diesen Thatsachen können wir uns die Constitution des Camphers mit seinen Derivaten folgendermaassen herleiten, mit Sicherheit ist sie jedoch nicht bekannt.

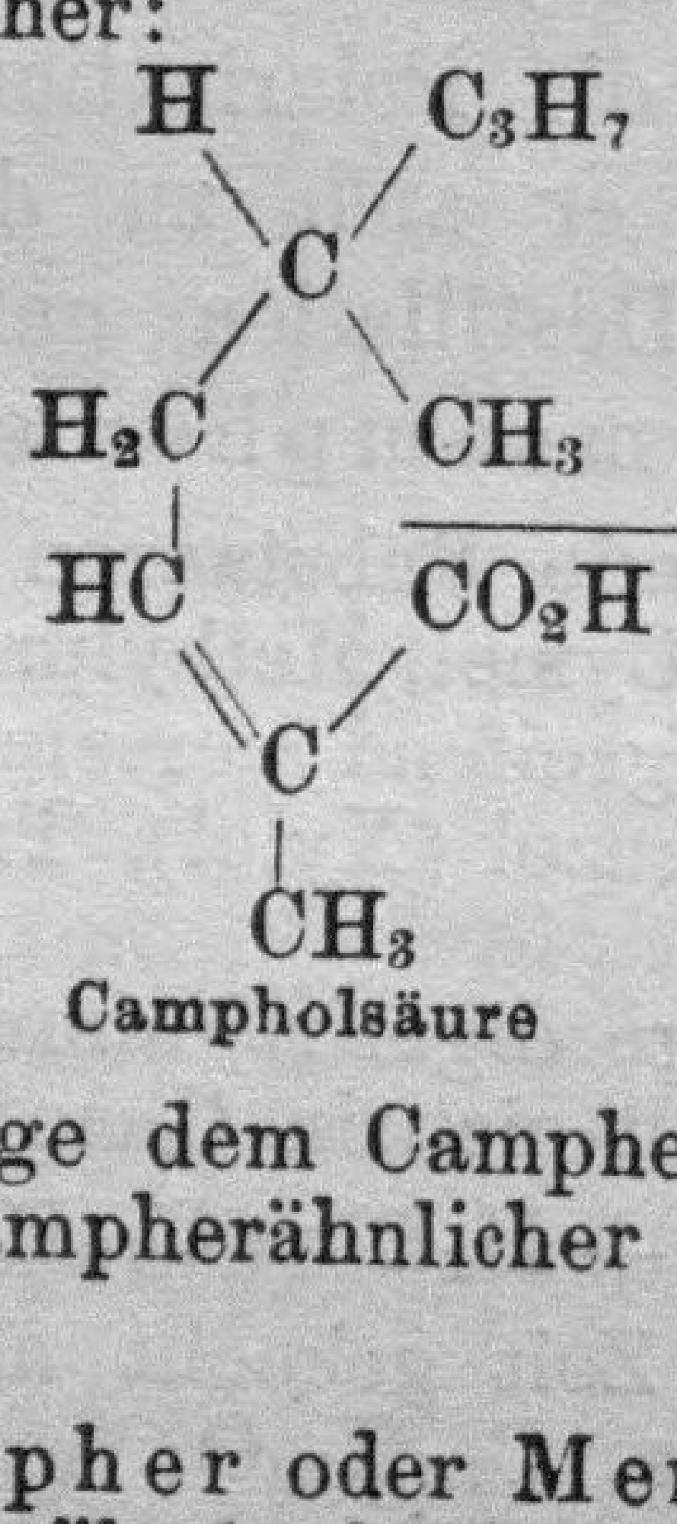
Der Campher enthält einen reducirten Benzolkern mit einer Methyl- und einer Propylgruppe:



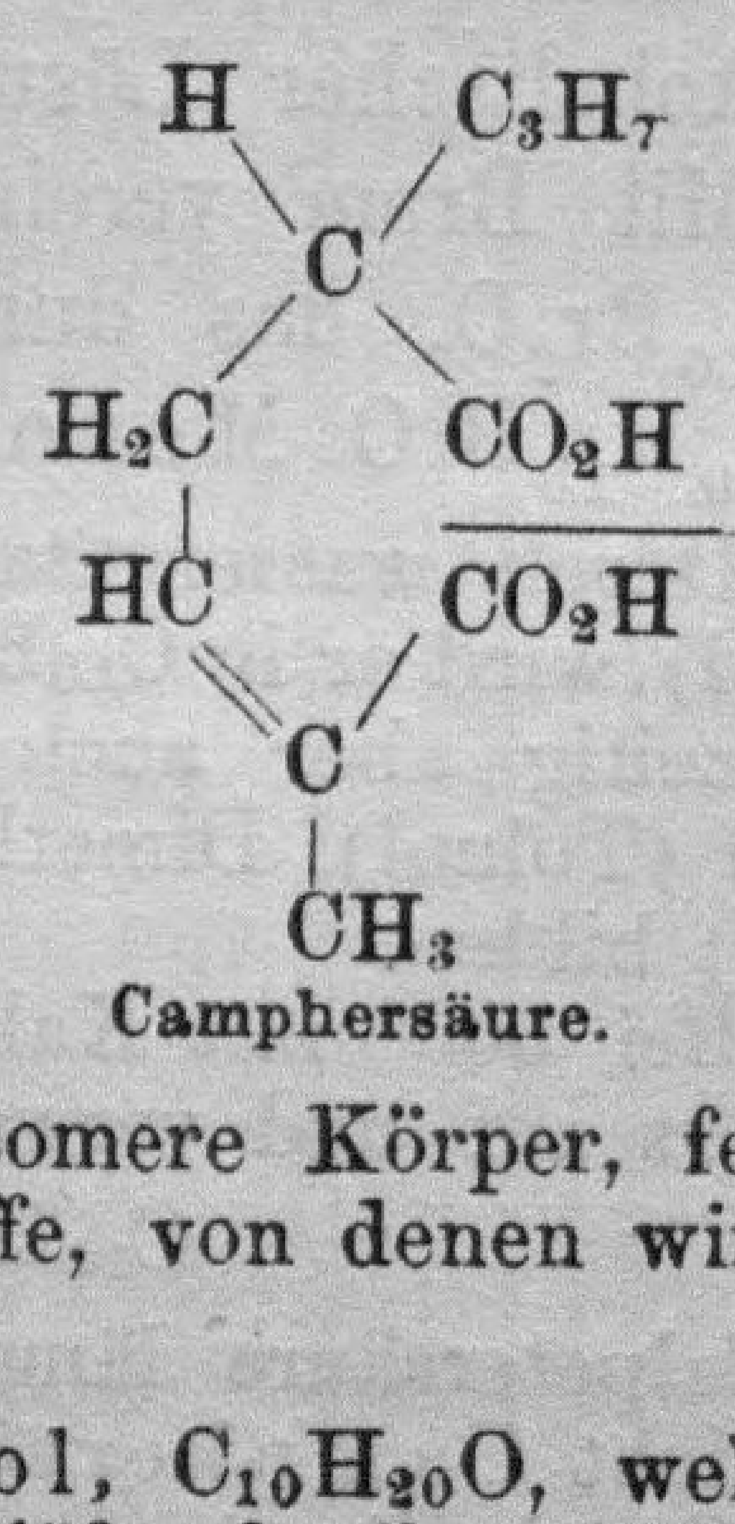
Daraus leiten sich her:



Borneocampher



Campholsäure



Camphersäure.

Es giebt auch einige dem Campher isomere Körper, ferner eine grössere Anzahl campherähnlicher Stoffe, von denen wir erwähnen wollen den

Pfefferminzcampher oder Menthol, $C_{10}H_{20}O$, welcher sich aus dem Pfefferminzöl abscheidet, bei 42° schmilzt, bei 212°

siedet und Geruch und Geschmack des Pfefferminzöls besitzt, und den

Alantcampher, in der Alantwurzel (*Inula Helenium*) vorkommend, welcher bei 64° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ besitzt. Neben ihm kommt das Helenin, $C_{12}H_{16}O_2$, vor, welches bei 110° schmelzende Nadeln bildet.

Aus den jüngeren Stämmen der Dryabalanops, welche den Borneocampher liefert, erhält man einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, Campheröl, aus welchem der Borneocampher mit der Zeit zu entstehen scheint.

Aetherische Oele.

Von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ ist eine ausserordentlich grosse Zahl von Stoffen unter dem Namen ätherische Oele bekannt, welche in den Pflanzen vorkommen und durch Destillation der Pflanzen mit Wasserdampf gewonnen werden. Wir werden hier nur die wichtigsten erwähnen. Ihre Constitution ist noch nicht mit Sicherheit erschlossen.

Im Allgemeinen versteht man unter ätherischen Oelen eine Anzahl unzersetzt siedender Pflanzenstoffe, die indifferent, d. h weder Säuren noch Basen, sind, einen starken Geruch und brennenden Geschmack besitzen, in Wasser sich kaum lösen, bei gewöhnlicher Temperatur meist flüssig, selten fest sind und sich von den fetten Oelen (den Glyceriden) schon durch ihre Flüchtigkeit und ihren Geruch unterscheiden.

Man theilt sie alsdann ein in:

1. Sauerstofffreie ätherische Oele.

Dieselben sind die eigentlichen ätherischen Oele, besitzen fast stets die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ (oder ein Vielfaches dieser Formel), sind leichter als Wasser, drehen die Polarisationsebene und werden durch Oxydationsmittel in Terephtalsäure übergeführt.

Zu dieser Klasse gehören: Terpentinöl, Citronenöl, Pomeranzenschalenöl, Cubebenöl, Kardamomöl, Sadebaumöl, Bergamottöl, Cajeputöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Bernsteinöl.

2. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

a) Gemenge von sauerstoffhaltigen mit sauerstofffreien: Baldrianöl, Calmusöl, Kümmelöl, Macisöl, Nelkenöl, Thymianöl, Petersilienöl, Wermuthöl, Rautenöl, Krauseminzöl, Pfefferminzöl, Rosenöl.

b) Nur sauerstoffhaltige Oele:

Bittermandelöl, Zimmtöl, Anisöl, Fenchelöl, Mairanöl, Kamillenöl, Salbeiöl, Rainfarnöl.

3. Schwefelhaltige Oele.

Senföl, Löffelkrautöl, Knoblauchöl.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae*, $C_{10}H_{16}$. Das Terpentinöl ist der Repräsentant aller sauerstofffreien ätherischen Oele, die meisten seiner Reactionen verlaufen in gleicher Richtung wie die der anderen ätherischen Oele derselben Klasse. Es ist ebenso wenig wie diese ein einheitlicher Körper, vielmehr ein Gemenge mehrerer einander sehr nahe stehender Verbindungen, deren Natur von der Abstammung des Terpentinöls abhängt.

Viele Bäume der *Pinus*, *Abies*, *Larix* und *Picea* Gattungen (Nadelhölzer) lassen, wenn Einschnitte in ihre Rinde gemacht werden, einen dicken Saft ausfliessen, der Terpentin heisst und ein Gemisch von Harz und Terpentinöl ist. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man daraus das Terpentinöl.

Es ist eine farblose, eigenthümlich und unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 160° siedet, leichter als Wasser ist (spec. Gew. 0.86), unlöslich in Wasser, dem es jedoch seinen Geruch ertheilt, löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure. Es löst seinerseits Phosphor, Schwefel, Harze, Kautschuk und wird in den Gewerben zu Harz- und Oelfirnissen benutzt. Es dreht die Polarisationsebene, und zwar giebt es verschiedene Arten, die sich namentlich durch ihr verschiedenes Rotationsvermögen unterscheiden, (das deutsche, von *Pinus sylvestris* und *Abies excelsa*, das französische, von *Pinus maritima*, und das venetianische, von *Larix europaea*, sind linksdrehend, das englische, von *Pinus australis*, ist rechtsdrehend).

An der Luft nimmt das Terpentinöl Sauerstoff auf, wird dadurch dick und verharzt. Der absorbirte Sauerstoff zeigt alle Reactionen des Ozons. Durch stark oxydirende Stoffe, z. B. rauchende Salpetersäure, wird es entzündet.

Mit Wasser, besser mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit in Berührung nimmt es zwei Molecüle auf und verwandelt sich in eine krystallisirende Substanz, Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, welches mit $1H_2O$ krystallisirt, bei 100° wasserfrei wird, bei 103° schmilzt und in Nadeln sublimirt.

Leitet man Chlorwasserstoffsäuregas in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl, so vereinigen sich ebenfalls 2 Mo-

lecüle HCl damit zu der Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$, dagegen bildet sich, wenn Salzsäure in trockenes Terpentinöl geleitet wird, die Verbindung $C_{10}H_{17}Cl$ (welche dem Borneolchlorid isomer ist), und zwar gleichzeitig in zwei Modificationen, einer flüssigen und einer festen.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es tiefgreifend zersetzt, es entsteht Blausäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Terephtalsäure und Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$.

Aus dem Terpentinölbromid, $C_{10}H_{16}Br_2$ (durch Einwirkung von Brom auf Terpentinöl erhalten), entsteht durch Abspaltung von 2HBr Cymol (Methylpropylbenzol). Das Auftreten von Terephtalsäure und Cymol beweist, dass das Terpentinöl den Benzolkern enthält.

Bei wiederholter Destillation, ebenso bei der Behandlung mit verschiedenen Säuren geht das Terpentinöl in das inactive Camphen $C_{10}H_{16}$ über, welches eine bei 58° schmelzende und bei 160° siedende Krystallmasse ist.

Citronenöl, $C_{10}H_{16}$, wird durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen. Es ist leichter wie Wasser, siedet bei 175°, riecht nach Citronen. Es vereinigt sich mit 2HCl.

Von den Sauerstoff enthaltenden Oelen erwähnen wir:

Baldrianöl, aus der Baldrianwurzel zu erhalten, ist ein Gemenge von Baldriansäure, $C_5H_{10}O_2$, mit Valeren, $C_{10}H_{16}$, und Baldriansäureäthern, welche durch fractionirte Destillation von einander zu trennen sind.

Kümmelöl, aus den Früchten von *Carum carvi*, enthält neben einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Carvol, welches mit Carvacrol isomer ist: $C_{10}H_{14}O$.

Römisch-Kümmelöl aus *Cuminum cyminum* darstellbar, ist ein Gemenge von Cymol, $C_{10}H_{14}$, mit Cuminaldehyd, $C_{10}H_{14}O$.

Nelkenöl, aus der Gewürznelke, ist ein Gemenge eines festen Kohlenwasserstoffs, $C_{20}H_{32}$, welcher bei 254° siedet, mit Nelkensäure oder Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$. Das Eugenol ist eine ölige, bei 247° siedende, durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in Protocatechusäure und Essigsäure sich zersetzende Substanz, deren Constitution $C_6H_3(OH).(OCH_3).C_3H_5$ (1.2.4.) ist. Es ist demnach der Monomethyläther des Allylbrenzcatechins und steht in naher Beziehung zum Coniferylalkohol (vergl. Glycoside) $C_6H_3(OH).(OCH_3).C_3H_4OH$ und der in der *Asa foetida* vorkommenden Ferulasäure $C_6H_3(OH).(OCH_3).C_2H_2CO_2H$.

Thymianöl, von *Thymus vulgaris*, besteht aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, Thymen, und Thymol, dem Phenol des α-Cymols.

Petersilienöl besteht aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, und dem sog. Petersiliencampher, $C_{12}H_{14}O$.

Wermuthöl, aus *Artemisia Absynthium,* ist ein dunkelgrünes Oel, welches aus $C_{10}H_{16}$, einem dem Campher isomeren Körper $C_{10}H_{16}O$ und einem blauen, bei ca. 290° siedenden flüssigen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{20}H_{32}$, besteht.

Rosenöl ist ein Gemenge eines festen Kohlenwasserstoffs, $C_{16}H_{34}$, mit nicht völlig erforschten sauerstoffhaltigen Körpern.

Anisöl und Fenchelöl enthalten als Hauptbestandtheil das Anethol, $C_{10}H_{12}O$, welches bei 21° schmilzt und bei 232° siedet und durch Oxydation in Anisaldehyd und Anissäure übergeht. Seine Constitution ist $C_6H_4(OCH_3) . C_3H_5$.

Das Bittermandelöl enthält Benzaldehyd, C_6H_5CHO, und Blausäure, das Zimmtöl den Zimmtaldehyd, $C_6H_5 . CH{=}CH{-}CHO$.

Von den schwefelhaltigen ätherischen Oelen sind uns bereits bekannt des Senföl (Allylisosulfocyanid), C_3H_5NCS, und das Knoblauchöl (Allylsulfid), $(C_3H_5)_2S$. Das Löffelkrautöl ist das Senföl des secundären Butylalkohols $C_4H_9 . NCS$.

Harze.

An die ätherischen Oele schliessen sich die Harze an. Sie werden mit den ätherischen Oelen zugleich durch die Pflanzen ausgeschieden und sind entweder in ätherischen Oelen gelöst und heissen dann Balsame, oder sie sind mit Gummi gemischt und heissen Gummiharze oder Schleimharze. Da die ätherischen Oele beim Stehen an der Luft Sauerstoff aufnehmen und dabei eine consistentere Form und dunklere Farbe annehmen, so werden auch die Balsame beim Stehen an der Luft allmählich hart.

Die Harze sind meist amorphe, spröde Körper, die in Wasser unlöslich sind, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich. Sie schmelzen, können jedoch eine höhere Temperatur nicht ohne Zersetzung ertragen. Sie zeigen saure Eigenschaften.

Neben dem Terpentinöl kommt im Terpentin ein Harz vor, das Colophonium, welches hauptsächlich aus Abietinsäure, $C_{44}H_{64}O_5$, besteht. Im Copaivabalsam ist das Copaivaharz, dessen Hauptbestandtheil die Copaivasäure, $C_{20}H_{30}O_2$, (klare, farblose Krystalle) ist, enthalten. Wir erwähnen noch das Guajakharz (von *Guajacum officinale*), rothbraune, kugelige Massen, die an der Luft und durch Chlorwasser sich grün färben, und deren alkoholische Lösung durch salpetrige Säure und durch Ozon dunkelblau gefärbt wird; den Gummilack oder Schellack, der leicht löslich ist in Alkohol und in Alkalien und zur Bereitung

von Firnissen und von Siegellack dient, den Perubalsam, in welchem neben Harz Zimmtsäure, Cinnamëin (Zimmtsäure-Benzyläther s. S. 263) und Styracin (Zimmtsäure-Zimmtäther s. S. 263) vorkommt; ferner den Storax, in welchem neben Harz das Styracin als Hauptbestandtheil und ausserdem Zimmtsäure und Styrol, C_8H_8, enthalten ist; den Tolubalsam, welcher neben verschiedenen Harzen Zimmtsäure, Benzoësäure und ein bei 170° siedendes ätherisches Oel enthält; das Benzoëharz, das Material für die Darstellung der Benzoësäure (es enthält ca. 18 Proc. Benzoësäure); die Aloë, eine tiefbraune (aus *Aloë capensis*) oder rothbraune (aus *Aloë succotrina*) amorphe Masse, aus welcher beim Behandeln mit Wasser das Aloïn (s. später) sich löst. Es sei ferner erwähnt das Jalapenharz, eine gelblich braune Masse, und endlich der Mastix, hellgelbe Körner von balsamischem Geruch und Geschmack.

Von den sog. Gummiharzen sind zu erwähnen: das Ammoniakgummi, der eingetrocknete Milchsaft von *Dorema Ammoniacum*, welches aus gelben bis gelbbraunen Körnern besteht und beim Schmelzen mit Kaliumhydrat neben flüchtigen Fettsäuren und Oxalsäure Resorcin liefert; das Galbanumharz, der eingetrocknete Milchsaft von *Ferula erubescens;* Stinkasant, *Asa foetida*, der eingetrocknete Milchsaft von *Scorodosma foetidum*, ein übelriechendes bräunliches Harz, das seinen Geruch einem bei 135° unter Zersetzung siedenden schwefelhaltigen Oele, $C_{12}H_{22}S_2$, verdankt (beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert es neben flüchtigen Fettsäuren Protocatechusäure und Resorcin); Euphorbium, von *Euphorbia resinifera*, dessen wirksamer Bestandtheil, Euphorbon genannt, das Anhydrid einer nicht genau untersuchten Säure ist; endlich Elemiharz, Gummigutt, Weihrauch und Myrrhe.

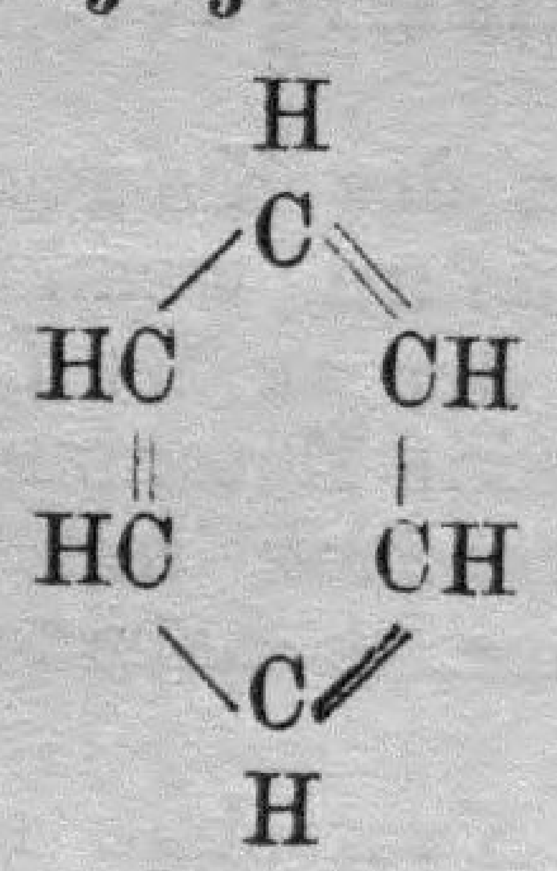
Mit den Harzen nahe verwandt ist das Kautschuk. Viele Bäume, besonders die Euphorbiaceen, liefern, wenn Einschnitte in ihre Rinde gemacht werden, einen Saft, der an der Luft allmählich zu einer elastischen Masse erhärtet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_8H_{14}. Wird Kautschuk mit Schwefel behandelt, so wird es bedeutend elastischer, es heisst dann vulcanisirtes Kautschuk.

Aus Ostindien kommt ein dem Kautschuk sehr ähnlicher Körper mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ vor, die Guttapercha. Sie stammt von einem Baume aus der Familie der Sapoteen und wird in ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen.

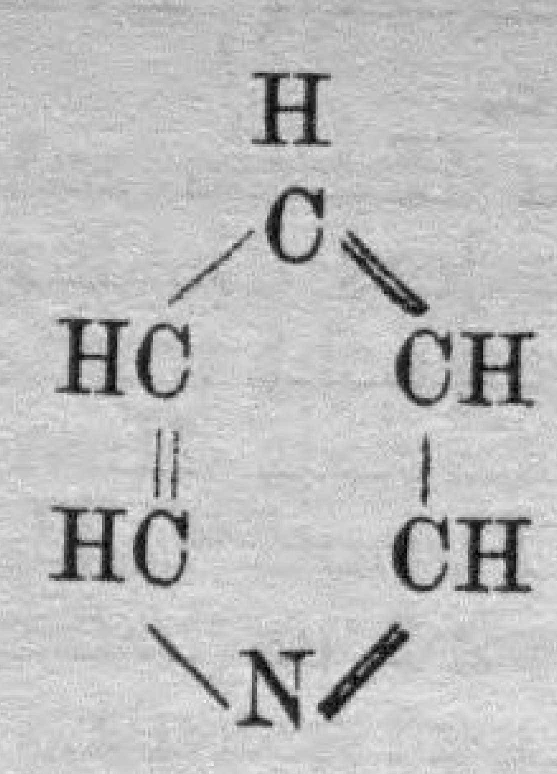
Als fossile Harze sind noch zu erwähnen: der Bernstein, der an der Ostseeküste gefunden wird. Er enthält neben Harz ein Oel, Bernsteinöl und Bernsteinsäure; dann der Asphalt oder Judenpech, wahrscheinlich durch Verharzung des Steinöls entstanden, schwarze, bei ca. 100° schmelzende Masse; endlich der Ozokerit, welcher fast reines Paraffin ist und gereinigt Ceresin heisst.

Pyridinbasen.

Mit dem Anilin und seinen Homologen haben eine Anzahl stickstoffhaltiger Körper gleiche Zusammensetzung, sind aber durchaus verschieden von diesen. Sie kommen im Steinkohlentheer und im Thieröl (Dippelsches Oel) vor, entstehen bei der Zersetzung der meisten Alkaloïde, und können synthetisch dargestellt werden. Sie besitzen eine ähnliche Constitution wie das Benzol und dessen Derivate, nur dass in ihnen ein CH des Benzols durch N ausgetauscht ist. Daher hat auch das erste Glied dieser Körperklasse, das Pyridin, von welchem die übrigen Verbindungen sich ebenso ableiten, wie die aromatischen Verbindungen vom Benzol, die Zusammensetzung C_5H_5N:



Benzol

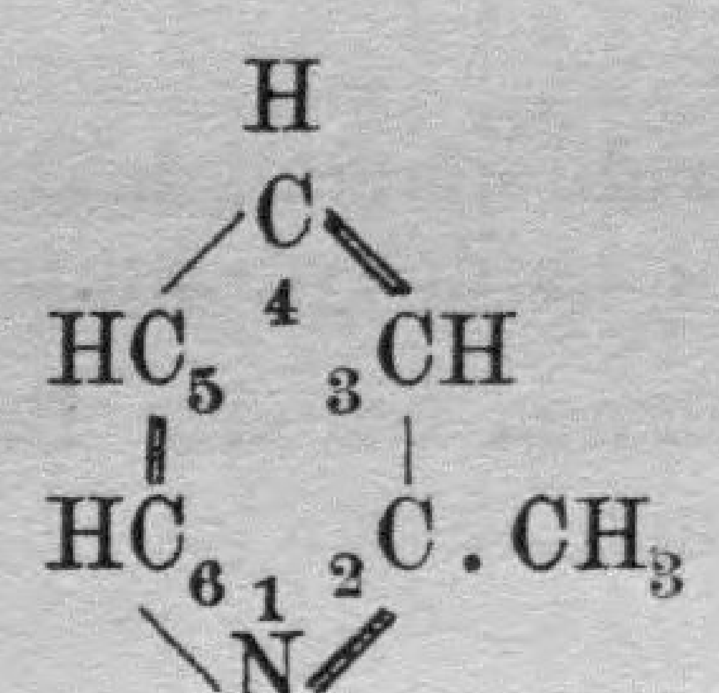


Pyridin.

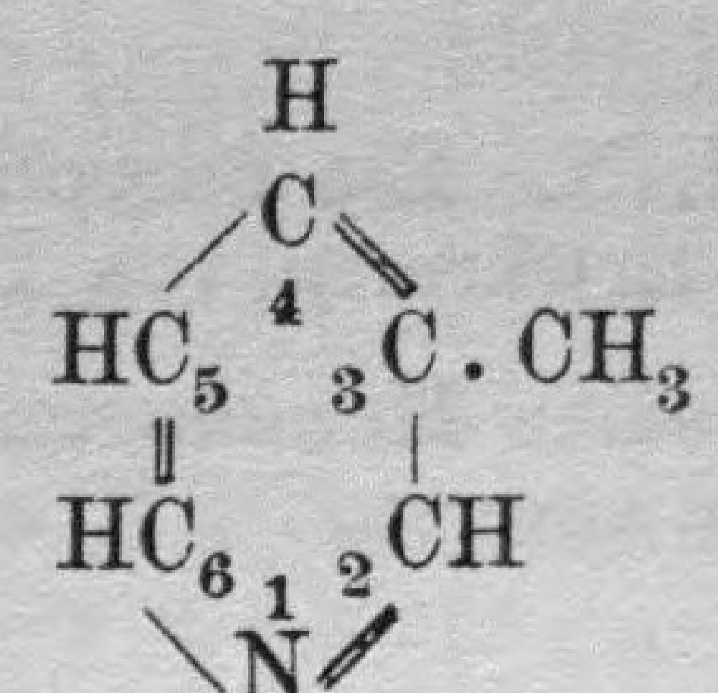
In ihnen ist, wie schon aus der Figur ersichtlich ist, der Stickstoff mit seinen drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, sie sind also Nitrilbasen.

Sie besitzen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch und bitteren Geschmack, sind unzersetzt flüchtig und haben basische Eigenschaften, d. h. vereinigen sich wie das Ammoniak direct mit Säuren. Die niederen Glieder sind mit Wasser mischbar, die höheren darin löslich. Diese höheren Glieder der Pyridinreihe leiten sich vom Pyridin in derselben Weise

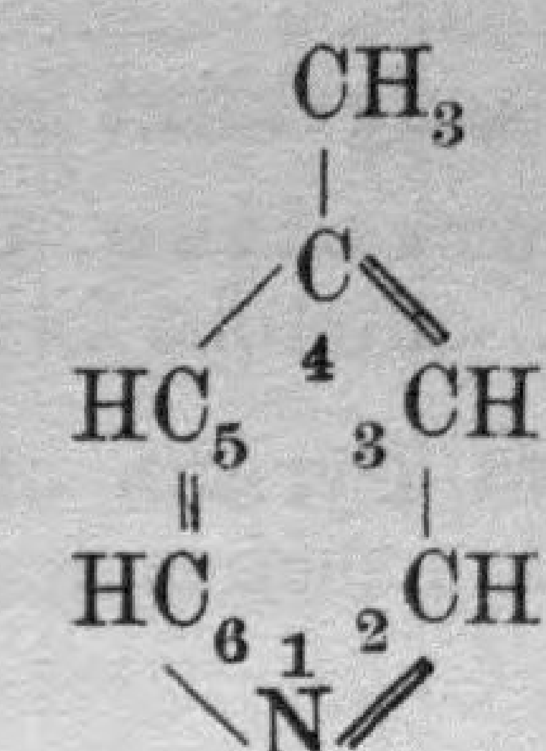
her, wie das Toluol, Xylol etc. vom Benzol, d. h. sie enthalten statt eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Pyridins Methyl, Aethyl etc. Selbstverständlich werden wir bei den Derivaten des Pyridins wiederum einer grossen Zahl von Isomeren begegnen, da ja die gegenseitige Stellung der eintretenden Radicale die Eigenschaften der entstehenden Verbindung zum Theil bedingen. Aber die Anzahl der Isomeren wird bei dieser Körperklasse in den höheren Reihen noch weit grösser sein müssen, als bei den entsprechenden aromatischen Verbindungen, da auch die Stellung der den Wasserstoff des Pyridins ersetzenden Gruppen zum Stickstoff von Einfluss sein muss. So werden wir schon drei Methylpyridine, welche man Picoline nennt, vorauszusetzen haben:



α.-Picolin



β.-Picolin



γ.-Picolin

und in der That sind ihrer drei bekannt. Aber ebenso werden wir drei Oxypyridine $C_5H_4N(OH)$, drei Pyridincarbonsäuren $C_5H_4N.CO_2H$ etc. erwarten dürfen.

Ferner sind sechs Dimethylpyridine, sechs Dioxypyridine, sechs Pyridindicarbonsäuren möglich. Bezeichnen wir das N des Pyridins mit 1, das nächste Kohlenstoffatom mit 2 etc., so können die zwei CH_3 etc. die Stellung haben: 1) 2:3; 2) 2:4; 3) 2:5; 4) 2:6; 5) 3:4; 6) 3:5. Alle übrigen Combinationen sind mit einer dieser sechs identisch. Sind zwei H des Pyridins durch zwei verschiedene Radicale ersetzt, wie z. B. in einem Methyloxypyridin $C_5H_3N(OH).CH_3$, so steigt die Anzahl der möglichen Isomeren auf zehn.

Genauer bekannt sind folgende Basen:

Pyridin C_5H_5N, kommt im Theer etc. vor und kann durch Oxydation von Piperidin, ferner von Aethylallylamin erhalten werden. Es siedet bei 115°, bildet leicht Salze und wird durch Natrium in Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$, durch nascirenden Wasserstoff unter Aufnahme von 6 H in Piperidin (s. später) übergeführt.

Picolin, C_6H_7N, kommt als α- und als β-Picolin im Theer

vor. Die drei verschiedenen Picoline sieden zwischen 134—140° und liefern bei der Oxydation drei verschiedene Pyridincarbonsäuren:

$$C_5H_4N.CH_3 + 3O = C_5H_4N.CO_2H + H_2O.$$

Lutidin. 1) Dimethylpyridin $C_7H_9N = C_5H_3N.(CH_3)_2$. Von den sechs theoretisch möglichen Verbindungen sind zwei bekannt, die zwischen 156—159° sieden und bei der Oxydation in Pyridindicarbonsäuren übergehen. 2) Aethylpyridin, β-Lutidin $C_5H_4N.C_2H_5$, entsteht bei der Destillation von Cinchonin mit Kaliumhydrat neben anderen Pyridinbasen, siedet bei 166° und liefert bei der Oxydation eine Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure).

Collidin, $C_8H_{11}N$. Ein Trimethylpyridin $C_5H_2N(CH_3)_3$, Aldehydin, entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak, siedet bei 180° und wird bei der Oxydation in eine Picolindicarbonsäure übergeführt. Ausserdem sind noch mehrere andere Collidine bekannt, deren Natur nicht genügend aufgeklärt ist.

Parvoline, $C_9H_{13}N$. Ein Parvolin, wahrscheinlich Diäthylpyridin, entsteht beim Erwärmen von Propionaldehyd-Ammoniak.

Das Pyridin und seine Homologen nehmen bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff 6H auf.

Pyridincarbonsäuren.

Die Pyridincarbonsäuren entstehen bei der Oxydation der Homologen des Pyridins in derselben Weise, wie die Carbonsäuren des Benzols aus den Homologen des Letzteren, d. h. es wird die Seitenkette stets in die Carboxylgruppe übergeführt, so dass also nicht nur die drei Methylpyridine, sondern in derselben Weise Aethylpyridin, Propylpyridin etc. stets Pyridinmonocarbonsäuren liefern, Dimethylpyridine und alle diejenigen Derivate des Pyridins, welche 2H der Base durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt haben, in Pyridindicarbonsäuren sich verwandeln etc.

Die Pyridincarbonsäuren verhalten sich wie Säuren und Basen zugleich, d. h. sie vereinigen sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu Salzen. Daher lösen sich dieselben leicht in Salzsäure und in Alkalien und geben damit wie mit den Schwermetallen gut charakterisirte Salze.

o.-Pyridincarbonsäure, Isonicotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$ entsteht neben Kohlensäure beim Erhitzen der Cinchomeronsäure und bildet schwer lösliche Nadelbüschel, die bei 309° schmelzen, aber schon vorher sublimiren.

m.-Pyridincarbonsäure, Nicotinsäure, $C_5H_4N.CO_2H$, entsteht bei der Oxydation des Nicotins (s. später) und des β.-Picolins und bildet schwer lösliche, bei 225° schmelzende Nadeln.

p.-Pyridincarbonsäure, Picolinsäure, $C_5H_4N.CO_2H$,

entsteht bei der Oxydation des sog. α.-Picolins und bildet leicht lösliche, bei 136° schmelzende Nadeln.

Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3N(CO_2H)_2$. Es sind alle sechs von der Theorie vorausgesehenen Dicarbonsäuren des Pyridins bekannt. 1) Cinchomeronsäure (1.2.5) entsteht bei der Oxydation von Chinin und Cinchonin und krystallisirt in Prismen, die bei 259° unter Zerfall in Kohlensäure und α.-Pyridincarbonsäure schmelzen. 2) Isocinchomeronsäure, entsteht bei der Oxydation des Lutidins und krystallisirt mit $1\,H_2O$ in fast unlöslichen Blättchen, die bei 236° schmelzen und bei 245° in Kohlensäure und Nicotinsäure zerfallen. 3) Lutidinsäure, entsteht gleichfalls bei der Oxydation des Lutidins und bildet ziemlich leicht lösliche, bei 219° schmelzende Blättchen, die $1\,H_2O$ enthalten. Sie giebt mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Ausser diesen beiden entstehen bei der Oxydation des rohen Lutidins noch zwei Säuren, 4) β.- und 5) γ.-Pyridindicarbonsäure, erstere bei 245°, letztere bei 241° in Kohlensäure und Pyridin zerfallend. 6) Chinolinsäure, entsteht bei der Oxydation von Chinolin und bildet schwer lösliche, bei 225° schmelzende Prismen. Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und in Nicotinsäure.

α.-Pyridintricarbonsäure, $C_5H_2N.(CO_2H)_3$, entsteht bei der Oxydation von Chinin und Cinchonin, krystallisirt mit $1\frac{1}{2}\,H_2O$ in Tafeln, die bei 250° schmelzen und dabei in Kohlensäure und Cinchomeronsäure zerfallen.

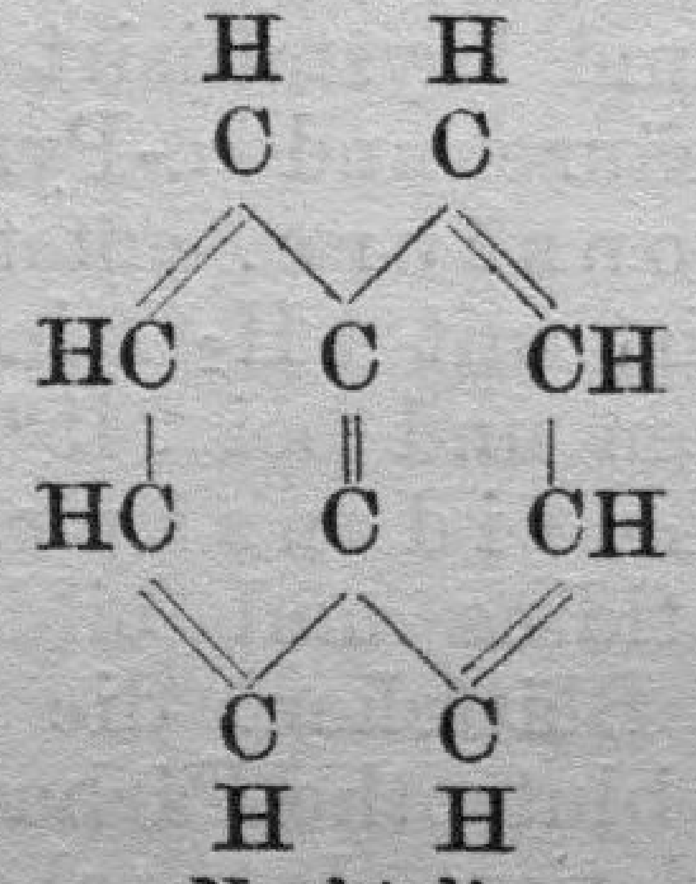
Berberonsäure, $C_5H_2N(CO_2H)_3 + H_2O$, entsteht bei der Oxydation von Berberin und bildet bei 243° schmelzende Prismen, die aber schon bei 215° in Kohlensäure und Nicotinsäure zu zerfallen beginnen.

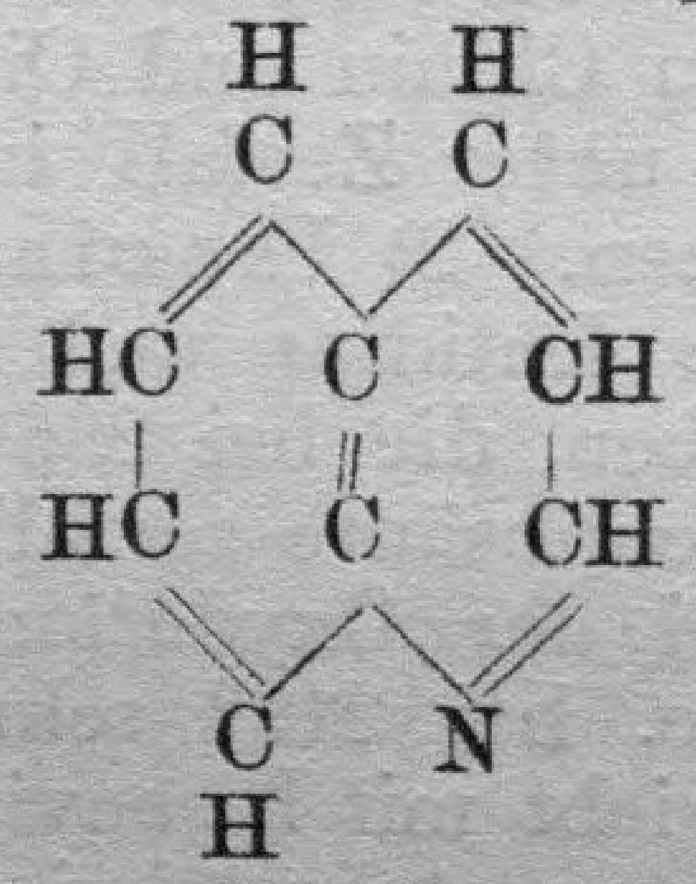
Ausserdem sind noch Methylpyridincarbonsäuren und Methylpyridindicarbonsäuren bekannt, welche bei nicht durchgreifender Oxydation der Di- und Trimethylpyridine entstehen. Eine dieser Picolindicarbonsäuren $C_8H_7NO_4 = C_5H_2N.CH_3.(CO_2H)_2$ ist durch Condensation der Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ mit Ammoniak erhalten und als Uvitoninsäure bezeichnet worden.

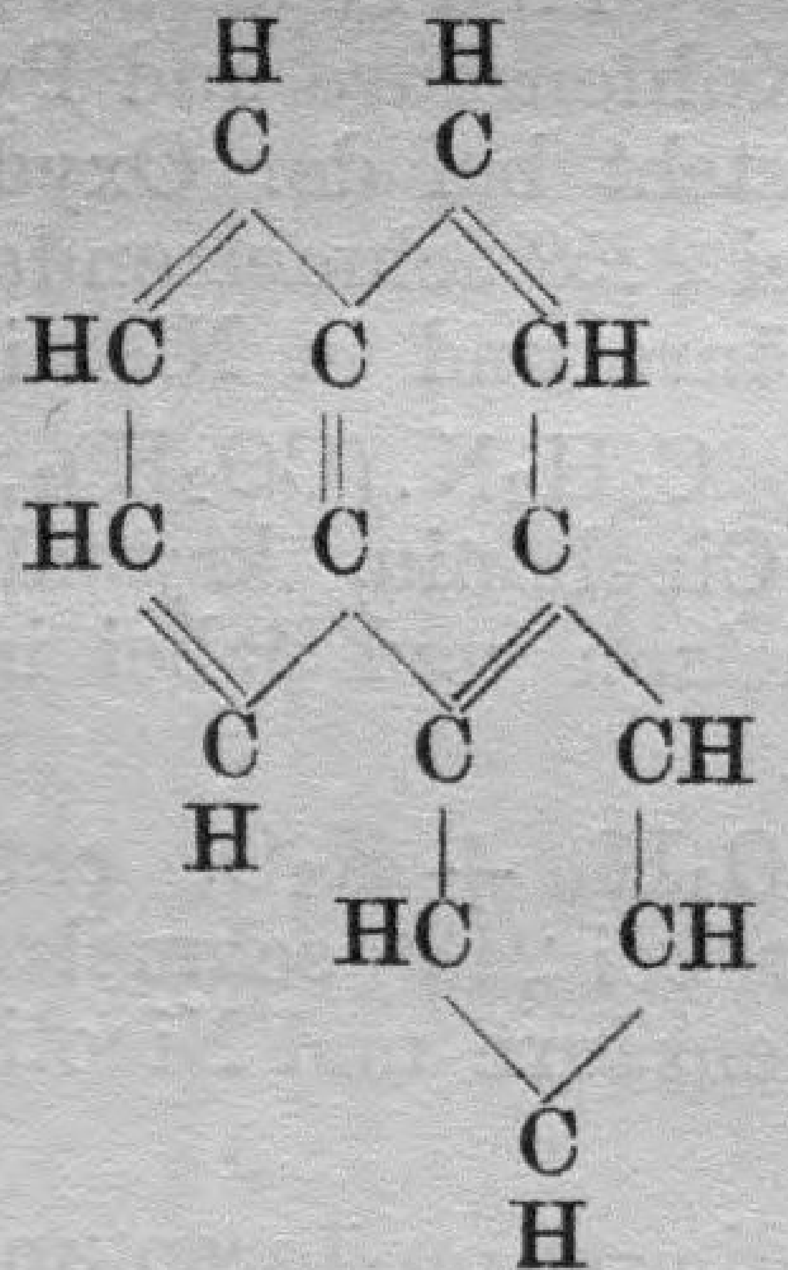
Chinolinbasen.

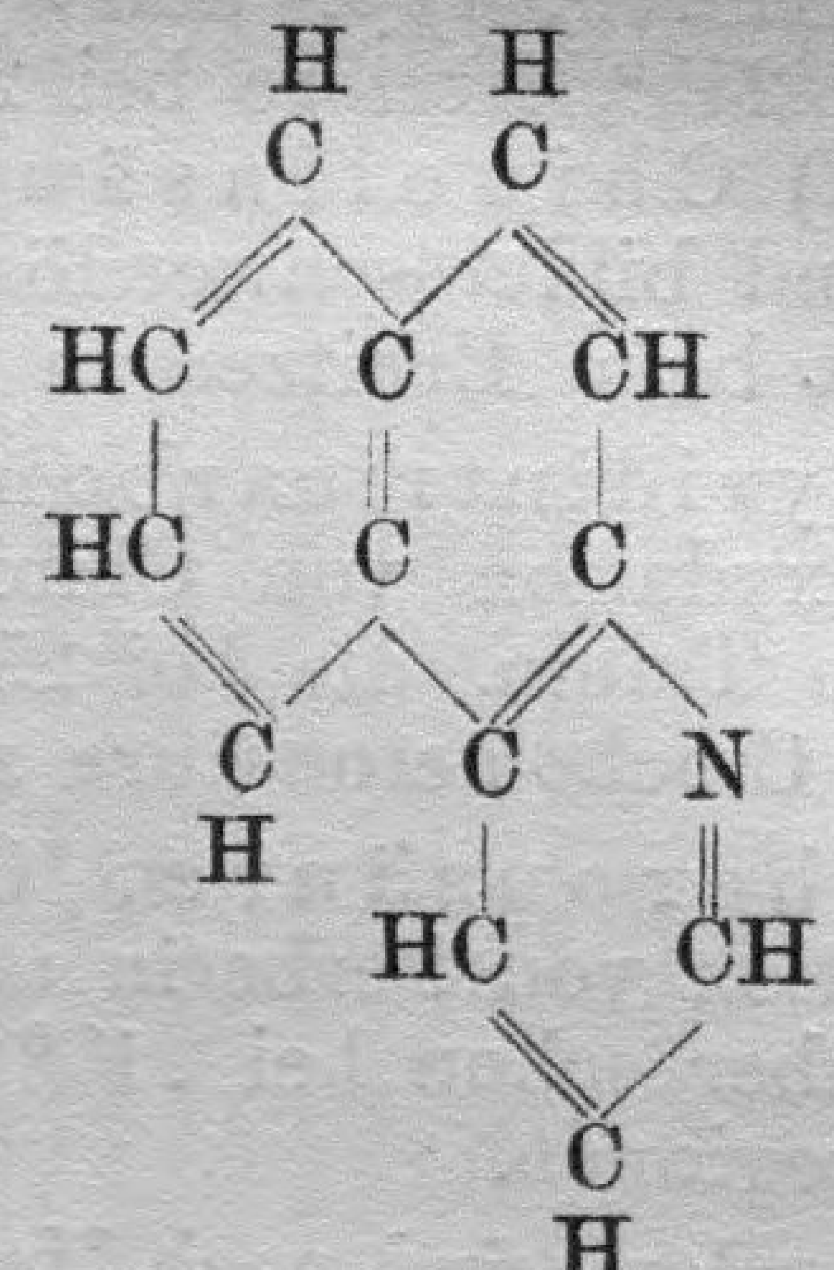
Wie vom Benzol eine Reihe von Kohlenwasserstoffen sich herleitet, welche um je 4C und 2H wachsend, dergestalt sich aufbauen, dass zwei H des Benzols durch den Atomcomplex $^{-}CH^{=}CH^{-}CH^{=}CH^{-}$ ausgetauscht werden, so leitet sich eine Anzahl dem Pyridin sehr ähnlicher Basen von diesem durch den Austausch von 2H durch den Atomcomplex C_4H_4 her. Alle diese Basen besitzen dieselbe Constitution wie jene Kohlenwasserstoffe, nur dass in ihnen statt eines CH ein N enthalten ist:

Benzol:	C_6H_6	Pyridin:	C_5H_5N
Naphtalin:	$C_{10}H_8$	Chinolin:	C_9H_7N
Phenanthren:	$C_{14}H_{10}$	Naphtochinolin:	$C_{13}H_9N$
Chrysen:	$C_{18}H_{12}$	Anthrachinolin:	$C_{17}H_{11}N$.


Naphtalin


Chinolin


Phenanthren


Naphtochinolin.

Diese Basen finden sich zum Theil im Steinkohlentheer, zum Theil entstehen sie bei der Destillation mancher Alkaloïde, wie z. B. der Chininbasen, mit Kaliumhydrat. Ferner sind sie grösstentheils synthetisch gewonnen worden.

So entstehen Chinolin und seine Homologen, Methylchinolin etc., beim Erhitzen von Anilin, Toluidin etc. mit Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure:

$$C_6H_5NO_2 + 2C_6H_5NH_2 + 3C_3H_5(OH)_3 = 3C_9H_7N + 11H_2O.$$

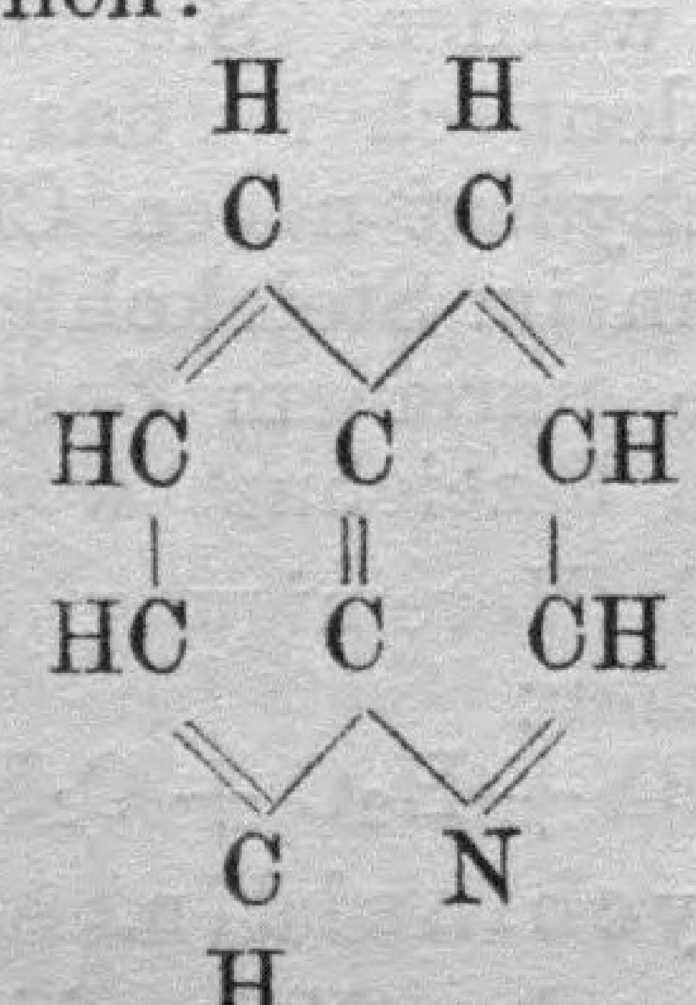
Bei dieser Reaction geht das Glycerin zunächst in Acroleïn (s. S. 124) über, welches seinerseits mit Anilin unter Wasserstoffentbindung und Wasserabspaltung zu Chinolin sich vereinigt. Der Zusatz von Nitrobenzol hat hauptsächlich den Zweck, den entstehenden Wasserstoff zu oxydiren, um das Auftreten von secundären Reactionen zu vermeiden. Nimmt man daher statt eines Gemisches von Anilin und Nitrobenzol

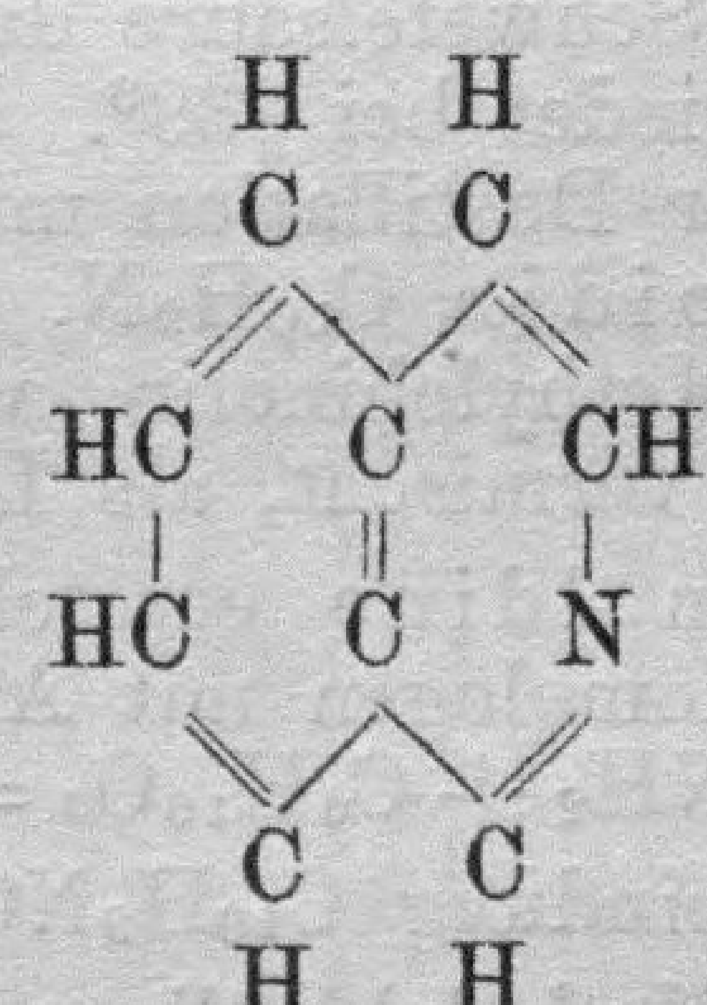
ein solches von Toluidin und Nitrobenzol, so erhält man ein Methylchinolin, bei welchem das Methyl in dem Benzolring sich befindet. Selbstverständlich erhält man aus den drei isomeren Toluidinen drei verschiedene Methylchinoline. In gleicher Weise liefert ein Gemisch von Nitrobenzol und einem der drei Amidophenole beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure ein Oxychinolin etc. So wurden ferner aus den beiden Amidonaphtalinen durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol die beiden Naphtochinoline dargestellt.

Aber ausserdem gelingt es durch Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Nitrobenzol mit gewöhnlichem Aldehyd und concentrirter Schwefelsäure ein Methylchinolin zu erhalten, bei welchem das Methyl in dem Pyridinring sich befindet, das sog. Chinaldin. Bei dieser Reaction geht nämlich der Aldehyd zunächst in Crotonaldehyd C_4H_6O, d. h. Methylacroleïn, über.

Durch Oxydation wird das Chinolin in Pyridindicarbonsäure $C_5H_3(CO_2H)_2$ verwandelt, gerade so wie das Naphtalin in Benzoldicarbonsäure, in Phtalsäure, übergeführt wird.

Chinolin, C_9H_7N. Der Theorie nach sind zwei Chinoline möglich:


α.-Chinolin


β.-Chinolin.

Das α.-Chinolin entsteht bei der Destillation mancher Alkaloïde, namentlich der Chininbasen, mit Kaliumhydrat, ferner bei der Reduction des Orthonitrozimmtaldehyds, wobei der zunächst sich bildende Amidozimmtaldehyd unter Wasserabspaltung sofort zu Chinolin sich condensirt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}CH{-}CHO \\ NH_2 \end{matrix} = H_2O + C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ N{=}CH \end{matrix}.$$

Dargestellt wird es durch Erhitzen von Anilin mit Nitro-

benzol, Schwefelsäure und Glycerin. Es ist eine bei 239° siedende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, Dasselbe kommt auch im Steinkohlentheer neben Methylchinolin vor. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in eine um 4H reichere Base übergeführt, Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$.

Von den Oxychinolinen des α.-Chinolins $C_9H_6N(OH)$ ist die Orthoverbindung erwähnenswerth (zu erhalten aus Orthoamidophenol etc. und aus Chinolinsulfonsäure), welche bei 70° schmelzende Prismen bildet und durch Zinn- und Salzsäure in Tetrahydroxychinolin $C_9H_{10}N(OH)$ übergeführt wird. Letzteres, welches in bei 122° schmelzenden Prismen krystallisirt, wird durch Brom- oder Jodmethyl in Tetrahydroxymethylchinolin $C_9H_9(OH)NCH_3$ übergeführt, dessen Chlorhydrat als Heilmittel unter dem Namen Kairin Verwendung findet. Ein Oxychinolin, bei welchem das Hydroxyl im Pyridinkern sich befindet, entsteht bei der Reduction der Orthonitrozimmtsäure mit Schwefelammonium und hat den Namen Carbostyryl erhalten.

Methylchinoline $C_9H_6(CH_3)N$. Von den sechs von der Theorie vorausgesehenen Methylchinolinen sind diejenigen drei, bei welchen die Methylgruppe im Benzolring sich befindet, aus den drei Toluidinen dargestellt und als Toluchinoline bezeichnet worden. Orthotoluchinolin siedet bei 248°, Metatoluchinolin bei 259°, Paratoluchinolin bei 258°. Von den drei anderen, bei welchen die Methylgruppe im Pyridinring sich befindet, ist nur die α-Verbindung mit Sicherheit bekannt und aus Anilin, Nitrobenzol, Paraldehyd und Schwefelsäure dargestellt worden. Sie heisst Chinaldin und siedet bei 239°. Mit ihr identisch ist das aus Chininbasen bei der Destillation mit Kaliumhydrat neben Chinolin sich bildende Lepidin $C_{10}H_9N$, endlich ein im Steinkohlentheer vorkommendes Methylchinolin, welches in unreinem Zustande, d. h. mit Chinolin vermischt, als Leukolin bezeichnet worden ist.

Oxychinaldine entstehen durch Vereinigung des Anilins und seiner Homologen mit Acetessigäther:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{10}H_9NO + H_2O + C_2H_6O.$$

Die Verbindung $C_{10}H_9NO$ ist Oxychinaldin.

Die den Methylchinolinen entsprechenden Chinolincarbonsäuren $C_9H_6(CO_2H)N$ sind sämmtlich bekannt. Die drei ersten, bei denen das Carboxyl am Benzolring sich befindet, sind aus den drei Amidobenzoësäuren dargestellt worden und heissen Chinolinbenzcarbonsäuren. Die vierte, dem Chinaldin entsprechende Säure ist durch Oxydation dieser Base erhalten worden und heisst Chinaldinsäure $C_{10}H_7NO_2$. Dieselbe krystallisirt mit $2H_2O$ in monosymmetrischen, bei 156° schmelzenden Prismen. Mit ihr isomer ist die durch Oxydation des Cinchonins erhaltene und als Cinchoninsäure bezeichnete Chinolincarbonsäure, welche bei 254° schmilzt. Durch Oxydation des β.-Aethylchinolins ist die dritte isomere Chinolincarbonsäure (β.-Chinolincarbonsäure) als eine bei 275° schmelzende Verbindung erhalten worden.

Naphtochinoline $C_{13}H_9N$ sind aus den beiden Amidonaphtalinen (durch Erhitzen derselben mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure) dargestellt worden. Das α.-Naphtochinolin schmilzt bei 50° und siedet bei 251°, das β.-Naphtochinolin schmilzt bei 90° und siedet oberhalb 360°. Bei der Oxydation liefern beide zwei mit einander isomere *Phenylpyridindicarbonsäuren* $C_{13}H_9NO_4 = C_6H_4(CO_2H) . C_5H_3N . CO_2H$.

Den beiden Naphtochinolinen isomer ist das dem Anthracen in seiner Constitution entsprechende *Acridin* $C_{13}H_9N =$ $C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ N \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$, welches im Steinkohlentheer vorkommt und bei 107° schmelzende Blättchen bildet.

Endlich ist das *Anthrachinolin* $C_{17}H_{11}N$, erhalten durch Erhitzen des Alizarinblaus, $C_{17}H_9NO_4$, mit Zinkstaub, ein in bei 170° schmelzenden Tafeln krystallisirender Körper.

Im Harn der Hunde findet sich, namentlich bei Fütterung der Thiere mit Fett oder mit Fleisch eine *Kynurensäure* genannte Verbindung $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$, welche bei 258° schmelzende Nadeln bildet und ihrer Constitution nach eine Oxychinolincarbonsäure ist. Beim Schmelzen zersetzt sie sich in Kohlensäure und ein Oxychinolin, *Kynurin*, $C_9H_7NO + 3H_2O$, welches nach der Entwässerung bei 201° schmilzt.

Alkaloïde.

Wir gelangen nun zu einer grossen Klasse sehr wichtiger stickstoffhaltiger Stoffe, welche in manchen Pflanzen vorkommen und in der Medicin wegen ihrer energischen Wirkung auf den Organismus vielfache Anwendung erleiden. Sie besitzen alle basischen Charakter, heissen daher *organische Basen* im engeren Sinne, oder *Alkaloïde*. Ihre Constitution ist meist noch nicht erschlossen, jedoch sind die Mehrzahl von ihnen Derivate der Pyridinbasen.

Die Alkaloïde sind fast sämmtlich in Wasser so gut wie unlöslich, während sie mit Säuren lösliche Salze bilden. Aus den Lösungen ihrer Salze werden sie durch Alkalien und alkalische Carbonate in Freiheit gesetzt und als Alkaloïde gefällt. Die Fällbarkeit der Alkaloïde wird durch die Gegenwart von Weinsäure beeinträchtigt (Strychnin, Narcotin, Cinchonin ausgenommen). In Alkohol sind sie alle löslich, in Aether zum Theil. Aus ihren Lösungen in Säuren werden sie auch durch Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid, Kaliumcadmiumjodid, Phosphormolybdänsäure,

Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure gefällt (s. an organ. Chem. S. 358 und 360).

Sie werden in der Weise dargestellt, dass man die zerkleinerten Pflanzen mit angesäuertem Wasser auszieht und die Lösung, wenn die Base flüchtig ist, nach Zusatz eines Alkalis destillirt, wenn die Base aber nicht flüchtig ist, wie in der überwiegenden Mehrzahl, mit einem Alkali versetzt und dadurch die freie Base fällt. Die gefällten Alkaloïde müssen alsdann durch Wiederlösen in einer Säure, Umkrystallisiren des so entstandenen Salzes und Fällen durch ein Alkali gereinigt werden.

Einige wenige Alkaloïde enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die anderen ausserdem noch Sauerstoff; die ersteren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die anderen meist feste krystallisirende Körper.

Coniin, *Coniinum,* $C_8H_{17}N$. Das Coniin findet sich fertig gebildet im Schierling (*Conium maculatum*) und wird aus dessen Samen durch Destillation mit Kalilauge gewonnen. Es ist eine farblose, bei 168° siedende Flüssigkeit von betäubendem Geruch und äusserst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in 100 Theilen Wasser, löst seinerseits in der Kälte etwas Wasser auf, nicht aber in der Wärme, weshalb feuchtes Coniin schon beim Erwärmen mit der Hand sich trübt, reagirt in wässeriger Lösung stark alkalisch und neutralisirt starke Säuren vollkommen. Am Licht wird es bald braun und dickflüssig und zersetzt sich unter Ammoniakentwickelung. Durch oxydirende Mittel wird es in Buttersäure, $C_4H_8O_2$, übergeführt. Es coagulirt Eiweisslösung. Trockenes Salzsäuregas erzeugt anfangs purpurrothe, dann tiefblaue Färbung. Beim Erhitzen seines salzsauren Salzes mit Zinkstaub geht es zum Theil unter Entwickelung von Wasserstoff in Propylpyridin $C_8H_{11}N$ über.

Es absorbirt Salpetrigsäuregas. Versetzt man mit salpetriger Säure gesättigtes Coniin mit Wasser, so scheidet sich Nitrosoconiin, Azoconydrin, $C_8H_{16}N.NO$, als hellgelbes Oel ab, welches durch Phosphorsäureanhydrid in Wasser, Stickstoff und Conylen, C_8H_{14}, zerfällt.

Das Coniin ist eine Imidbase, das letzte H am Stickstoff kann durch Kohlenwasserstoffreste (CH_3,C_2H_5 etc.) vertreten werden, und die so erhaltene Base vereinigt sich sowohl

mit Säuren als auch mit Chloriden, Bromiden etc. zu Ammoniumverbindungen.

Neben dem Coniin ist im Schierling ein Oxyconiin enthalten, Conydrin genannt, $C_8H_{17}NO$, eine bei 121° schmelzende, bei 240° siedende, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz mit schwach basischen Eigenschaften.

Das Coniin ist wahrscheinlich ein reducirtes Propylpyridin, d. h. ein Propylpyridin, in welchem durch Addition von 6H die drei doppelten Bindungen zu einfachen gelöst sind.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$. Diese Base findet sich als äpfelsaures Salz in den Tabaksblättern und wird durch Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die verschiedenen Tabakssorten sind verschieden reich an Nicotin, ordinärer Tabak enthält 7—8 Proc., feinster Havannatabak weniger als 2 Proc. Das Nicotin ist eine farblose, durchdringend nach Tabak riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, bei 246° siedend, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, bräunt und zersetzt sich an der Luft und ist sehr giftig. Es ist eine zweiwerthige tertiäre Base, sein Stickstoff enthält also keinen vertretbaren Wasserstoff mehr. Bei der Oxydation geht es in Nicotinsäure (Pyridincarbonsäure) $C_5H_4N . CO_2H$ (bei 224° schmelzende Nadeln) über.

Es ist wahrscheinlich ein reducirtes Dipyridyl, d. h. Dipyridyl $C_5H_4N . C_5H_4N$, welches sechs H noch aufgenommen hat. Es sind zwei solcher Hexahydrodipyridyle $C_{10}H_{14}N_2$ bekannt, beide aber dem Nicotin nur isomer.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$, kommt im Spartium scoparium vor und ist ein farbloses, dickes, bitter schmeckendes Oel, siedet bei 288° und ist eine tertiäre zweiwerthige Base.

Noch weniger erforscht ist die Constitution der sehr complicirt zusammengesetzten Alkaloïde, welche auch Sauerstoff enthalten. Nur bei einigen ist bekannt, dass der Sauerstoff in ihnen in der Form von Hydroxyl oder als CO enthalten ist.

Opiumbasen. Durch Einschnitte in die grünen Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*) fliesst ein weisser Milchsaft aus, welcher eingetrocknet das Opium bildet. Das Opium enthält (als mekonsaure und schwefelsaure Salze)

eine grosse Anzahl von Alkaloïden, von denen wir alle bis jetzt untersuchten zwar aufzählen, doch nur die wichtigsten näher betrachten werden. Im Opium ist hauptsächlich ein Alkaloïd von Wichtigkeit, welches seinen Werth bestimmt, das Morphin oder Morphium.

Basen des Opiums:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$ (Methylmorphin)
Codamin	$C_{20}H_{23}NO_4$
Laudanin	$C_{20}H_{25}NO_4$
Pseudomorphin	$C_{17}H_{17}NO_3$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$
Thebenin	$C_{19}H_{21}NO_3$
Protopin	$C_{20}H_{19}NO_5$
Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$
Deuteropin	$C_{20}H_{21}NO_5$
Cryptopin	$C_{21}H_{23}NO_5$
Mekonidin	$C_{21}H_{23}NO_4$
Laudanosin	$C_{21}H_{27}NO_4$
Rhoeadin	$C_{21}H_{21}NO_6$
Rhoeagenin	$C_{21}H_{21}NO_6$
Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$
Lanthopin	$C_{23}H_{25}NO_4$ (homolog mit Papaverin?).

Morphin, *Morphium*, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Zu seiner Darstellung wird das Opium mit Wasser ausgekocht, wodurch das Morphin in Verbindung mit einigen Säuren (namentlich Mekonsäure) gelöst und aus der Lösung, nachdem man einen Theil der Säuren durch Kalkmilch gefällt hat, durch Salmiak abgeschieden wird.

Das Morphium wird durch Kalkauflösung zwar gefällt, wird aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst. Zu Alkalien verhält es sich in gleicher Weise, nur in Ammoniakflüssigkeit ist es unlöslich.

Es enthält nämlich das Morphium wenigstens ein Hydroxyl (wahrscheinlich 2OH) und besitzt ausser seinen basischen Eigenschaften auch die eines Phenols. Seiner Phenolnatur dankt es seine leichte Löslichkeit in Alkalien und alkalischen Erden, ausserdem seine leichte Oxydirbarkeit.

Das Codeïn ist sein Methyläther.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löslich in 500 Thl. kochenden Wassers und in 40 Theilen Alkohol, in Aether unlöslich. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen, rhombischen Krystallen, welche ein Molecül Wasser enthalten,

verliert sein Krystallwasser beim Erwärmen, nachdem es geschmolzen ist, und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach links. Es wird durch Oxydationsmittel sehr leicht in Pseudomorphin $C_{17}H_{17}NO_3 + 1^1/_2 H_2O$ übergeführt.

Es ist eine starke Base, seine Verbindungen mit Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich. Zu erwähnen sind das salzsaure Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3 H_2O$, das essigsaure Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 . C_2H_4O_2 + H_2O$, das schwefelsaure Morphin, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 . H_2SO_4 + 5 H_2O$, welche alle in feinen Nadeln krystallisiren.

Die Morphinsalze werden mit Salpetersäure übergossen erst roth, dann gelb, durch Eisenchloridlösung tiefblau gefärbt. Die Lösung von Morphin in wenig concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure violett gefärbt.

Im Morphin besitzt der Stickstoff keinen unvertretenen Wasserstoff mehr, es ist eine Nitrilbase.

Wird Morphin längere Zeit mit rauchender Salzsäure auf 150° erhitzt, so verwandelt es sich unter Abspaltung eines Molecüls Wasser in Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$. Das Apomorphin ist ein weisses Pulver, das sich an der Luft schnell grün färbt. Es wirkt stark brechenerregend.

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$, der Methyläther des Morphins, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, ist in Wasser ziemlich löslich und schmilzt bei 150°. In höherer Temperatur zersetzt es sich. Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsproducte. Es ist ebenfalls eine Nitrilbase.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, krystallisirt in bei 176° schmelzenden rhombischen Prismen, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist eine schwache Base, seine Salze werden schon durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Beim Erhitzen mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure spaltet das Narcotin nach einander drei Methylgruppen ab. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es in Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$, und Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure in Cotarnin und Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, und Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$:

$$C_{22}H_{23}NO_7 = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_4$$

$$C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_5 \text{ etc.}$$

Die Hemipinsäure wird durch Jodwasserstoffsäure zersetzt in Methyljodid, Kohlensäure und Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$:

$$C_{10}H_{10}O_6 + 2HJ = 2CH_3J + CO_2 + C_7H_6O_4.$$

Die Constitution der Hemipinsäure ist $C_6H_2.(CO_2H)_2.(OCH_3)_2$, die Opiansäure ist ein Aldehyd der Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2{<}^{CO_2H}_{CHO}$, und das Meconin das innere Anhydrid des von der Opiansäure sich herleitenden Alkohols $C_6H_2(OCH_3)_2{<}^{CO}_{CH_2}{>}O$.

Die Opiumbasen sind im Opium hauptsächlich an eine eigenthümliche Säure gebunden, die Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, welche mit $3H_2O$ in farblosen rhombischen Tafeln krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser und in Weingeist löslich ist und dadurch charakterisirt ist, dass sie mit Eisenchlorid eine tiefrothe Lösung bildet. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zerfällt sie in Kohlensäure und Komensäure, $C_6H_4O_5$, welche harte, schwer lösliche Körner bildet und bei der Destillation ihrerseits in Kohlensäure und Pyromekonsäure, $C_5H_4O_3$, zerfällt.

Chininbasen. In der Rinde des Chinabaums kommt eine beträchtliche Anzahl von Alkaloïden vor; namentlich:

Chinin Chinidin	$C_{20}H_{24}N_2O_2$
Cinchonin Cinchonidin	$C_{19}H_{22}N_2O$.

Chinin und Chinidin unterscheiden sich von den beiden anderen durch grössere Löslichkeit in Aether und geben auch mit Chlorwasser und Ammoniak eine grün gefärbte Lösung. Am wichtigsten ist das Chinin.

Chinin, *Chininum*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wird durch verdünnte Schwefelsäure aus der Chinarinde ausgezogen, durch Natriumcarbonat gefällt und durch Lösen in Alkohol oder Aether und Krystallisirenlassen gereinigt. Es krystallisirt mit 3 Molecülen Wasser in seidenglänzenden Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, giebt mit Säuren zwei Reihen von Salzen, von denen für medicinische Zwecke gewöhnlich das salzsaure oder das schwefelsaure Salz verwendet wird.

Salzsaures Chinin, *Chininum muriaticum*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl$

$+ 2 H_2O$, bildet weisse, seidenglänzende Nadeln, die in 20 Theilen Wasser löslich sind.

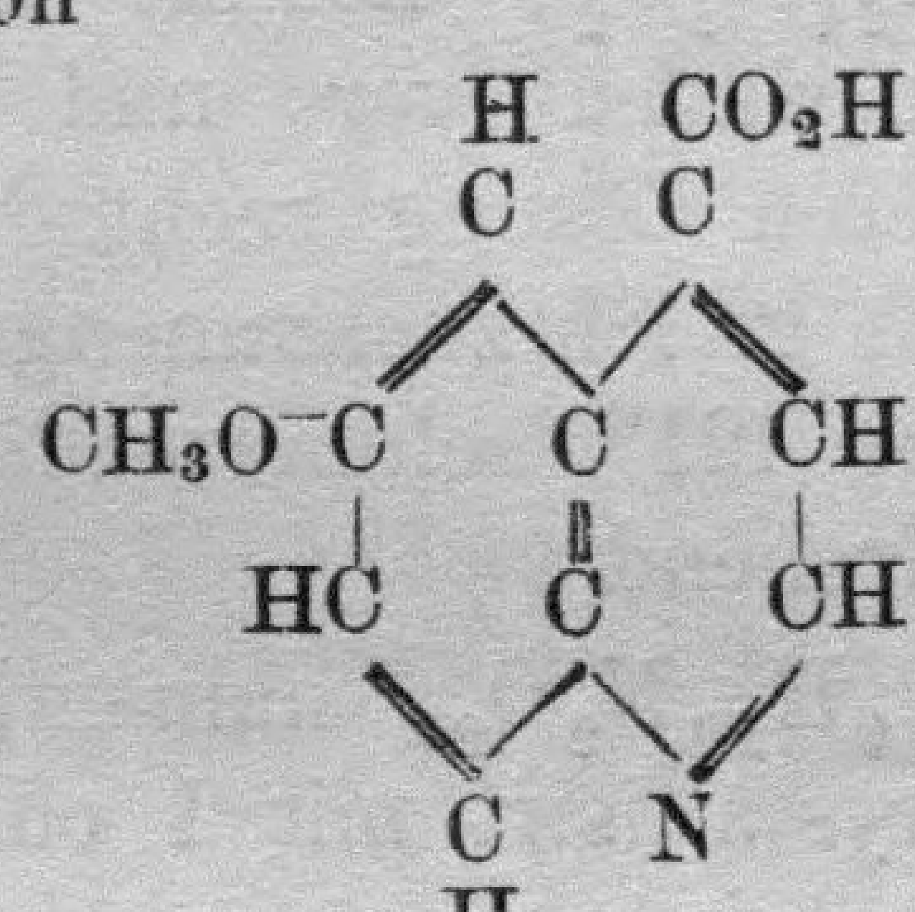
Schwefelsaures Chinin, *Chininum sulfuricum* $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 8 H_2O$ krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern und allmählich zu einem weissen Pulver zerfallen, indem sie 6 Molecüle ihres Krystallisationswassers verlieren. Es ist erst in 800 Theilen kalten Wassers löslich, leicht dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol.

Saures schwefelsaures Chinin, *Chininum bisulfuricum,* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7H_2O$, krystallisirt in an der Luft verwitternden glänzenden Nadeln, die in 10 Theilen Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung fluorescirt stark blau.

Valeriansaures Chinin, *Chininum valerianicum,* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_5H_{10}O_2 + H_2O$, durch Neutralisation einer weingeistigen Chininlösung mit Valeriansäure zu erhalten, bildet farblose, nach Valeriansäure riechende, bitter schmeckende Krystalle.

Gerbsaures Chinin, *Chininum tannicum,* ist ein gelblicher amorpher Niederschlag, der durch Gerbsäurelösung in Chininsalzlösungen hervorgebracht wird, eigenthümlich riecht, bitter und adstringirend schmeckt und in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist.

Das Chinin ist eine Nitrilbase. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Mit Kalilauge erhitzt liefert es Chinolin und dessen Homologe, welche mit dem aus dem Steinkohlentheer und aus Dippel's Oel erhaltenen isomer, nicht identisch sind. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(CO_2H)_3$, durch Chromsäure dagegen wird es zu Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$ oxydirt, einer bei 280° unter Zersetzung schmelzenden Substanz von der Constitution



Das Chinin wird namentlich als fiebervertreibendes Mittel in der Medicin angewendet. Charakteristisch ist die grüne Färbung, welche es mit Chlorwasser und Ammoniak erzeugt.

Neben Chinin findet sich in manchen Chinarinden das Cinchonin, *Cichoninum*, $C_{19}H_{22}N_2O$, welches ähnliche

Eigenschaften wie das Chinin besitzt, doch nicht in gleichem Maasse fiebervertreibend wirkt. Es bildet weisse, glänzende, geruchlose Prismen von anfangs kaum wahrnehmbarem, hinterher aber bitterem Geschmack, ist sehr schwer in Wasser löslich und liefert bei der Oxydation Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure) $C_{10}H_7NO_2$, und Pyridintricarbonsäure, $C_8H_5NO_6$. Von seinen Salzen heben wir hervor:

Schwefelsaures Cinchonin, *Cinchoninum sulfuricum* $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$, welches weisse, glänzende, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle bildet.

Statt Chinin und Cinchonin enthalten manche Chinarinden das Chinidin und Cinchonidin. Das Chinidin oder Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, krystallisirt mit zwei Molecülen Wasser und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Es ist auch eine Nitrilbase. Das Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$, krystallisirt wasserfrei und dreht in seinen Lösungen die Polarisationsebene nach links.

Wesentlich aus Dichinidin $C_{40}H_{46}N_4O_3$ bestehend ist das amorphe officinelle Chinoïdin, welches fast so stark wie reines Chinin fiebervertreibend wirkt.

Ausser den erwähnten Basen hat man in den verschiedenen Chinarinden noch folgende Alkaloïde aufgefunden:

Chinicin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, kommt neben Chinin vor und entsteht auch beim Erhitzen des sauren Chininsulfats. Die freie Base ist amorph. Es ist rechtsdrehend.

Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$, kommt namentlich in den südamerikanischen Chinarinden vor und bildet bei 172^0 schmelzende Prismen, deren Lösung rechtsdrehend ist. Neben ihm findet sich stets das gleich zusammengesetzte Conchinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$, bei 121^0 schmelzende Prismen bildend. Es ist ebenfalls rechtsdrehend.

Homochinin $C_{19}H_{22}N_2O_2$, namentlich in der *China cuprea* vorkommend, krystallisirt mit 1 oder $2H_2O$, schmilzt bei 177^0 und ist linksdrehend.

Cinchotin $C_{19}H_{24}N_2O$, in den meisten Chinarinden vorkommend, schmilzt bei 177^0 und ist rechtsdrehend.

Hydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_2$ und Hydrochinidin $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$ kommen beide neben Chinin und Chinidin vor und schmelzen bei 167^0.

Ferner kommen in der Cuscorinde vor Cusconin und Aricin, beide $C_{23}H_{26}N_2O_4$ zusammengesetzt und beide linksdrehend. Vom Cusconin ist das Sulfat, vom Aricin das Oxalat sehr schwer löslich.

In der Chinarinde kommt auch, theils an die Alkaloïde, theils an Calcium gebunden, eine Säure vor, die Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, welche einbasisch ist, also nur ein Carboxyl enthält und der aromatischen Reihe angehört, demnach sich von einem vollständig reducirten Benzol (C_6H_{12}) ableitet: $C_6H_7(OH)_4COOH$. Sie bildet farblose, rhombische, bei 162° schmelzende Prismen, ist in Wasser leicht löslich und dreht die Polarisationsebene nach links. Durch Oxydation liefert sie Chinon, durch Reduction Benzoësäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure ($C_7H_6O_4$).

In der Chinarinde (und in der Tormentillwurzel) findet sich ausserdem die sog. Chinovasäure, dann ein Glycosid Chinovin oder Chinabitter, welches durch Säuren in einen Zucker und Chinovasäure zerfällt, endlich eine eigenthümliche Gerbsäure, die Chinagerbsäure, welche mit Eisenoxydsalzen eine grüne Fällung erzeugt und durch den Sauerstoff der Luft in einen rothen Farbstoff, das Chinaroth, übergeht.

Strychnin und **Brucin.** In den Krähenaugen oder Brechnüssen (Samen von *Strychnos nux vomica*), in den Ignatiusbohnen (*Strychnos Ignatii*) und im Schlangenholze (Wurzeln von *Strychnos colubrina*) kommen diese beiden Alkaloïde vor.

Strychnin, *Strychninum* $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Es wird aus den Brechnüssen oder aus den Ignatiusbohnen dargestellt, indem man dieselben mit kochendem Weingeist auszieht und nach Fällung der Beimengungen durch Bleioxyd, Strychnin und Brucin mit Magnesia ausfällt und beide durch kalten Alkohol trennt, welcher das Brucin allein löst. Das Strychnin krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, schmeckt sehr bitter, ist fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol, dagegen in gewöhnlichem Weingeist leicht löslich.

Es wird durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure violettblau, durch Salpetersäure, wenn es brucinfrei ist, nicht gefärbt. Es ist eine Nitrilbase und vereinigt sich mit Säuren zu Salzen.

Es ist äusserst giftig (schon geringe Dosen davon bewirken Starrkrampf) und wird in der Medicin angewendet.

Von seinen Salzen erwähnen wir nur das salpetersaure Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HNO_3$, welches farblose, seidenglänzende Nadeln von höchst bitterem Geschmack bildet und in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leichter in heissem Alkohol löslich ist.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, krystallisirt mit 4 Molecülen Wasser in vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es schmeckt sehr bitter, ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, doch leicht löslich in Alkohol. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt, auf Zusatz von Zinnchlorür wird aus der rothen Lösung ein violetter Niederschlag gefällt. Es wirkt weniger heftig wie Strychnin.

Atropin, *Atropinum,* $C_{17}H_{23}NO_3$, findet sich in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) und im Stechapfel (*Datura stramonium*). Es krystallisirt in dünnen Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Aether sind, bei 115° schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Es schmeckt sehr bitter, ist äusserst giftig, geht aber unverändert in den Harn über. Es besitzt die Eigenthümlichkeit, die Pupille des Auges stark zu erweitern und wird deshalb in der Augenheilkunde angewendet. Seine Salze krystallisiren nicht.

Durch Kochen mit starken Basen oder Säuren zerlegt es sich in Tropin, $C_8H_{15}NO$ und Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3.$$

Andererseits liefern Tropin und Tropasäure, wenn sie mit sehr verdünnter Salzsäure längere Zeit auf 100° erhitzt werden, wieder Atropin.

Schwefelsaures Atropin $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 . H_2SO_4$, weisses, bitter schmeckendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, ist der wirksame Bestandtheil des Bilsenkrautes (*Hyoscyamus niger*). Es krystallisirt in weichen, feinen seidenglänzenden Krystallen, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 90° und erweitert stark die Pupille. Es besitzt einen widrigen scharfen Geschmack, ist in reinem Zustande geruchlos, in unreinem Zustande jedoch von stark widrigem, betäubendem Geruch.

Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren spaltet es sich in Tropin, $C_8H_{15}NO$, und Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, liefert also dieselben Zersetzungsproducte wie das Atropin.

Das Hyoscyamin kommt auch in geringer Menge in der Tollkirsche und im Stechapfel neben Atropin vor, während im Bilsenkraut auch etwas Atropin neben Hyoscyamin sich findet. Dagegen kommt lediglich Hyoscyamin in *Duboisia myoporoïdes* vor.

Aconitin, *Aconitinum,* findet sich im Eisenhut (*Aconitum Napellus*) und bildet ein farbloses Pulver, ohne Geruch und von bitterem Geschmack, im Schlunde Kratzen erregend. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Veratrin, *Veratrinum,* $C_{37}H_{53}NO_{11}$, findet sich in den Sabadillsamen (*Veratrum sabadilla*) und neben Jervin in der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*) und wird durch verdünnte Salzsäure daraus ausgezogen. Es krystallisirt in rhombischen Prismen, die an der Luft verwittern und bei 205° schmelzen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es wirkt sehr giftig, und die geringste Menge davon in die Nase gebracht, verursacht heftiges Niesen. Durch concentrirte Schwefelsäure färbt es sich erst gelb, dann carminroth. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine dunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich Oeltropfen bilden. Es bildet mit Säuren krystallisirende Salze.

Jervin, $C_{26}H_{43}NO_2 + 2H_2O$, findet sich in der weissen Niesswurzel neben Veratrin und bildet farblose, in Wasser unlösliche Prismen. Es bildet mit Säuren meist sehr schwer lösliche Salze.

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, kommt in der Wurzel von *Berberis vulgaris* und in der Columbowurzel vor. Es krystallisirt mit 5 Molecülen Wasser in feinen gelben Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 120° schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Es ist in Wasser löslich. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Hydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$, übergeführt.

Pilocarpin $C_{11}H_{16}N_2O_2$ kommt neben Jaborin in den Pilocarpusblättern vor. Sein Chlorhydrat $C_{11}H_{16}N_2O_2 . HCl$ bildet in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das Jaborin ist amorph und entsteht beim Erhitzen des Pilocarpins.

Piperin. Aus dem Pfeffer wird durch Kochen mit Alkohol das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, ausgezogen, welches durch

Alkalien in Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, und Piperidin, $C_5H_{11}N$, zerlegt wird:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + C_5N_{11}N.$$

Das Piperin bildet farblose Säulen, die bei 100° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, ist ein in Wasser unlöslicher, hellgelber, krystallinischer Körper, der beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$, liefert. Das Piperidin, $C_5H_{11}N$, welches auch durch Behandlung des Pyridins C_5H_5N mit Natrium bei Gegenwart von Wasser erhalten werden kann, ist eine farblose, bei 106° siedende, stark alkalische Flüssigkeit, die mit Säuren gut krystallisirende Salze liefert. Der Stickstoff des Piperidins enthält noch ein vertretbares H, es ist also eine Imidbase, $C_5H_{10}NH$, und so sind Methylpiperidin, $C_5H_{10}N(CH_3)$, Aethylpiperidin, Benzoylpiperidin etc. dargestellt worden. Beim Erhitzen mit Brom liefert es Dibromoxypyridin $C_5H_3Br_2NO$.

Ausser den angeführten Alkaloïden ist noch eine grosse Anzahl bekannt, von denen wir hier namhaft machen:

Eserin oder Physostigmin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, ist eine in der Calabarbohne vorkommende, äusserst giftig wirkende Substanz, welche eine Contraction der Pupille bewirkt. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und zersetzt sich in Lösung sehr leicht an der Luft.

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, in den Cocablättern enthalten, bildet bei 98° schmelzende Prismen und ist die Methyl-Benzoylverbindung des Ecgonins $C_9H_{15}NO_3$. Beim Kochen mit Säuren zerfällt das Cocaïn in Ecgonin, Benzoësäure und Methylalkohol.

Das Ecgonin ist eine in Wasser leicht lösliche, bei 198° schmelzende, basische Substanz.

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, ist im weissen Senfsamen als sulfocyansaures Salz enthalten. Die freie Base lässt sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht darstellen. Das Sulfocyanat bildet feine, bei 130° schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit Alkalien zerlegt sich das Sinapin in Neurin, $C_5H_{15}NO_2$, und in Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$.

Lycin, $C_5H_{11}NO_2$, in den Blättern von *Lycium barbarum*.

Pelletierin, $C_8H_{13}NO$, kommt in der Granatwurzel vor und ist eine bei 195° siedende, rechtsdrehende Flüssigkeit.

Curarin, $C_{18}H_{35}N$, im Curare, dem indianischen Pfeilgift, enthalten.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, } in den Samen von *Peganum*
Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, } *harmala.*

Colchicin, $C_{17}H_{18}NO_5$, in den Samen von *Colchicum autumnale*, ein amorphes Pulver, welches stark Brechen erregend wirkt.

Corydalin, $C_{18}H_{19}NO_4$, in den Wurzeln von *Bulbocapnus cavus.*

Chelidonin, $C_{19}H_{17}NO_4$, in den Wurzeln von *Chelidonium majus.*

Emetin, $C_{30}H_{46}N_2O_7$, ist in der Brechwurzel (*Radix Ipecacuanhae*) enthalten. Es ist ein weisses, bei 70° schmelzendes, leicht zersetzbares, Brechen erregendes Pulver.

Ergotinin, $C_{35}H_{40}N_4O_6$, kommt im Mutterkorn neben einer amorphen Base vor und färbt sich namentlich in alkoholischer Lösung am Licht sehr rasch.

Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}$, in den Kartoffelkeimen enthalten. Farblose, bitter schmeckende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 235° schmelzen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Zucker und Solanidin, $C_{25}H_{41}NO$, welches feine seidenglänzende Nadeln bildet, über 200° schmilzt und schwer lösliche, gut krystallisirende Salze liefert.

In Leichen kommen mehrere noch nicht bekannte Alkaloïde vor, Ptomaïne genannt, welche auch bei der Verwesung von Eiweissstoffen bei Luftabschluss entstehen und zum Theil fest, zum Theil flüssig sind.

Auffindung der Alkaloïde.

Die erwähnten Alkaloïde dienen häufig als Mittel zur Vergiftung und gehören deshalb zu den wichtigsten Untersuchungsobjecten bei gerichtlich chemischen Analysen. Um ihr Vorhandensein mit Sicherheit feststellen zu können, ist es unerlässlich, sie in völlig reinem Zustande abzuscheiden, da selbst geringe Verunreinigungen die charakteristischen Reactionen, welche die einzelnen Alkaloïde geben, trüben. Diese Abscheidung in reinem Zustande ist jedoch dadurch mit Schwierigkeiten verknüpft, dass sie gewöhnlich in kleinen Quantitäten mit sehr grossen Mengen anderer organischer Stoffe (Speisebrei, Mageninhalt etc.) vermischt sind.

Da die Alkaloïde meist leicht lösliche Salze bilden, so zieht man sie aus dem Gemisch der Stoffe, in welchem sie sich befinden, in der Form von Salzen aus. Man setzt zu dem Gemenge (Speise, Contenta etc.) das doppelte Gewicht reinen, starken Alkohol, setzt

Weinsäure bis zur sauren Reaction hinzu und digerirt einige Zeit bei mässiger Wärme. Nach dem Erkalten filtrirt man, wäscht den Rückstand mit Alkohol aus, dampft bei mässiger Temperatur ein und trennt die dabei sich stets abscheidenden Beimengungen (Fett, Harz) durch abermalige Filtration durch ein benetztes Filter. Man dampft darauf bis zur Syrupconsistenz ein und zieht mit alkoholfreiem Aether das zurückgebliebene Fett und Harz völlig aus. Dabei lösen sich freilich Digitalin und Colchicin und auch kleine Mengen von Atropin, und es muss daher diese ätherische Lösung zur Prüfung auf diese Stoffe aufbewahrt werden. Wir wollen sie mit A bezeichnen.

Der in Aether unlösliche Rückstand, welcher das weinsaure Salz fast jeden Alkaloïds enthalten kann, wird nach Verjagung des Aethers mit Natronlauge versetzt, um die Alkaloïde in Freiheit zu setzen, und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Jetzt gehen mit Ausnahme von Morphin, Narceïn, Curarin, Cantharidin, alle Alkaloïde in Lösung. Den Rückstand wollen wir mit B bezeichnen.

Den ätherischen Auszug verdunstet man. Bleibt kein Rückstand, so ist kein in Aether lösliches Alkaloïd vorhanden gewesen; bleibt ein flüssiger Rückstand, so ist Nicotin oder Coniin vorhanden; ist endlich der Rückstand fest, so liegt eins oder mehrere der anderen Alkaloïde vor. Mit diesem Verdunstungsrückstand nimmt man nun folgende Reactionen vor, indem man stets einen sehr kleinen Theil auf ein Uhrglas bringt und ihn prüft.

1) Ein Körnchen übergiesst man mit ein Paar Tropfen Schwefelsäure: kirschrothe Färbung zeigt Veratrin an.

2) Tritt keine Rothfärbung ein, wird dagegen die Schwefelsäurelösung durch ein Stückchen rothen Kaliumchromats violett gefärbt, so ist Strychnin zugegen.

3) Ein anderes Körnchen des Rückstandes wird mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen, Rothfärbung, welche durch Erwärmen in Gelb übergeht und auf Zusatz von Zinnchlorür violett wird, zeigt Brucin an.

4) Ein Körnchen wird in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure hinzugefügt; Rothfärbung zeigt Narcotin an.

Nicotin und Coniin, welche flüssig sind, unterscheiden sich schon durch den Geruch.

Im Rückstand B kann Morphin vorhanden sein. Dieses wird mit Amylalkohol ausgezogen und der Auszug verdampft. Charakteristisch ist für dasselbe Rothfärbung durch concentrirte Salpetersäure.

Die Lösung A, welche namentlich Atropin enthalten kann, wird verdunstet und der Rückstand, falls er überhaupt ein Alkaloïd enthält, durch seine physiologische Wirkung auf Atropin (Erweiterung der Pupille) untersucht.

Für Atropin und Aconitin fehlt es an specifischen Erkennungsmitteln, sie werden hauptsächlich durch ihre physiologischen Wirkungen auf den Organismus erkannt.

Pyrrol.

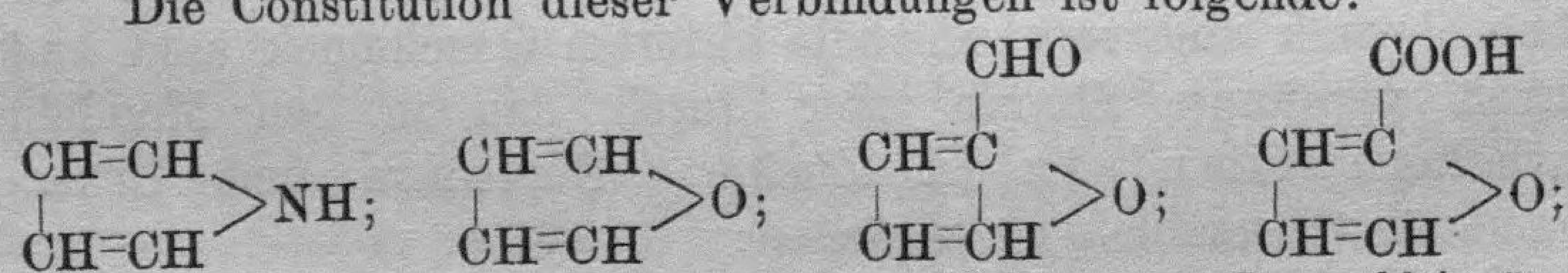
An die Besprechung des Pyridins nebst den wichtigen von ihm sich herleitenden Alkaloïden mag hier diejenige einer kleinen Körpergruppe von ähnlicher Constitution sich anschliessen, deren Hauptrepräsentant das Pyrrol, C_4H_5N, ist, eine bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen (Steinkohlen, Knochen) auftretende Verbindung. Das Pyrrol ist eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich ist. Trotzdem ist das Pyrrol keine eigentliche Base, wenigstens kann es aus seiner Lösung in Säuren durch Kochen vollständig entfernt werden. Es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn purpurroth, und kann daran leicht erkannt werden. An der Luft färbt es sich schnell braun, allmählich scheidet es eine rothe amorphe Substanz ab, das Pyrrolroth, $C_{12}H_{14}N_2O$. Pyrrol bildet sich ferner durch Destillation des schleimsauren Ammoniums:

$$C_6H_9O_8 . NH_4 = C_4H_5N + 2CO_2 + 4H_2O.$$

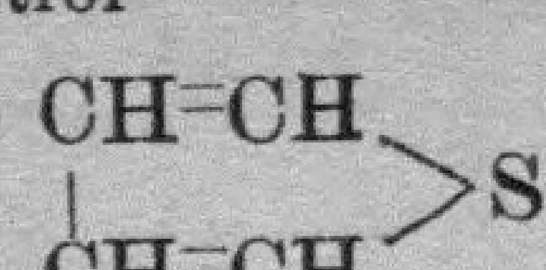
Durch Destillation der Schleimsäure für sich erhält man die Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$, welche auch durch Kochen von Furfurol (s. unten) mit feuchtem Silberoxyd entsteht. Sie ist eine einbasische Säure, deren Ammoniumsalz beim Erhitzen Pyrrol liefert. Destillirt man Brenzschleimsäure mit überschüssigem Natronkalk, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung Tetrol oder Tetraphenol, C_4H_4O, eine bei 32^0 siedende, eigenthümlich riechende, farblose Flüssigkeit. Der Aldehyd der Brenzschleimsäure ist ebenfalls bekannt, es ist das Furfurol, $C_5H_4O_2$, welches durch Destillation von Kleie, Mehl, Sägespähnen etc. mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Es verbindet sich mit sauren, schwefligsauren Alkalien und geht beim Kochen mit Silberoxyd in Brenzschleimsäure über.

Endlich gehört in diese Körperklasse das nebst seinen Homologen im Steinkohlentheerbenzol in geringer Menge vorkommende Thiophen C_4H_4S, welches eine bei 84^0 siedende und in ihren Reactionen dem Benzol sehr ähnlich sich verhaltende Flüssigkeit ist.

Die Constitution dieser Verbindungen ist folgende:



Pyrrol Tetrol Furfurol Brenzschleimsäure



Thiophen.

Glycoside.

Wie bereits S. 166 erwähnt worden ist, sind die Glycoside in den Pflanzen vorkommende Verbindungen von Zucker (meist Traubenzucker) mit anderen Stoffen und zerfallen durch die Einwirkung von Fermenten, von Säuren und Alkalien in ihre Bestandtheile. Da die meisten Pflanzen solche Fermente enthalten, so findet dieser Zerfall der Glycoside in Zucker und den anderen Bestandtheil schon statt, wenn die zerkleinerten Pflanzen mit Wasser längere Zeit in Berührung bleiben. Wir haben bereits früher Gelegenheit gehabt, eine Anzahl Glycoside kennen zu lernen, so das Indican, welches eine Verbindung von Zucker mit Indigo ist, die Ruberythrinsäure, eine Verbindung von Zucker mit Alizarin, das Frangulin etc. An dieser Stelle sei nur eine kleine Zahl wichtigerer Glycoside noch erwähnt.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, kommt in den bitteren Mandeln, in den Kirschlorbeerblättern, in den Kernen der Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen etc. vor und wird aus den entfetteten bitteren Mandeln durch Auskochen mit Weingeist gewonnen. Es bildet glänzende feine Krystallschuppen, die ohne Geruch und von schwach bitterem Geschmack sind und durch verdünnte Säuren oder durch das in den Mandeln enthaltene Emulsin in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zerfallen:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + HCN + C_7H_6O.$$

Beim Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniakentwickelung in Amygdalinsäure, $C_{20}H_{28}O_{13}$, über (die CN Gruppe wird in die COOH Gruppe übergeführt).

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, kommt in der Weidenrinde und in der Rinde mancher Pappelarten vor und bildet kleine glänzende, bitter schmeckende Prismen, die bei 198° schmelzen

und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Durch Fermente, z. B. das Emulsin, zerfällt es in Zucker und Salicylalkohol (Saligenin), durch verdünnte Säuren in Zucker und Saliretin, eine harzige, durch Zersetzung des Saligenins entstandene Substanz:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2.$$

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$, findet sich im Cambialsaft der Coniferen und scheidet sich beim Eindampfen desselben auf $^1/_5$ seines Volumens ab. Es bildet glänzende, an der Luft verwitternde Nadeln, schmilzt bei 185° und ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Weingeist löslich. Durch Fermente spaltet es sich in Zucker und Coniferylalkohol, $C_{10}H_{12}O_3$, durch Oxydation wird es in Zuckervanillinsäure, $C_{14}H_8O_9 + H_2O$, übergeführt, ebenso wie der Coniferylalkohol selbst bei der Oxydation in Vanillin, $C_8H_8O_3$, und in Vanillinsäure, $C_8H_8O_4$, (Methylprotocatechualdehyd und Methylprotocatechusäure) verwandelt wird.

Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$, kommt namentlich in der Rosskastanie vor und bildet feine, schwach bitter schmeckende Prismen, die schwer in kaltem Wasser und Weingeist löslich sind, und deren Lösung hellblaue Fluorescenz besitzt. Durch verdünnte Säuren wird es in Zucker und Aesculetin, $C_9H_6O_4$, (s. S. 267) gespalten. Das Aesculetin, $C_9H_6O_4 + H_2O$, bildet farblose, in Wasser und Weingeist sehr schwer lösliche Nadeln, die beim Kochen mit Kalilauge sich zersetzen in Oxalsäure, Ameisensäure und Protocatechusäure.

Mit dem Aesculin gleiche Zusammensetzung besitzt das in der Rinde verschiedener Daphnearten vorkommende Daphnin, das bei der Zersetzung durch Säuren oder Fermente das dem Aesculetin isomere Daphnetin liefert.

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$, kommt in der Wurzelrinde der Aepfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbäume vor und bildet feine, seidenglänzende, bitter schmeckende Prismen, die leicht in heissem Wasser und in Weingeist sich lösen. Es liefert bei der Zersetzung neben Zucker Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$, welches in kleinen Blättchen krystallisirt und durch Alkalien in Phloroglucin, $C_6H_6O_3$, und Phloretinsäure, $C_9H_{10}O_3$, zerfällt.

Quercitrin, $C_{36}H_{38}O_{20}$, kommt namentlich in der Rinde von *Quercus tinctoria* vor und ist ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver, welches mit Säuren in Isodulcit und in Quercetin, $C_{24}H_{16}O_{11}$, zerfällt. Letzteres, welches auch im Thee, in der Rinde des Apfelbaumes und in anderen Pflanzen vorkommt, ist ein gelbes Pulver, sublimirt in gelben Nadeln, ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und zerfällt beim Schmelzen

mit Kaliumhydrat in Phloroglucin und Quercetinsäure, $C_{18}H_{12}O_9$, eine in feinen Prismen krystallisirende Substanz, welche bei weiterer Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat in mehrere andere Säuren zersetzt wird.

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$, kommt in den unreifen Orangen vor und bildet feine, bei 245° schmelzende Nadeln. Es spaltet sich durch Säuren in Zucker und Hesperetin, $C_{16}H_{14}O_6$, welches bei 223° schmilzt und durch Kalilauge in Phloroglucin und Hesperetinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, zersetzt wird.

Arbutin, $C_{25}H_{34}O_{14}$, kommt in den Blättern der Bärentraube vor und bildet farblose, bei 170° schmelzende Nadeln, die durch Emulsin in Zucker, Hydrochinon und Methylhydrochinon zerfallen.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$, ist als Kaliumsalz im schwarzen Senfsamen enthalten, bildet kleine seidenglänzende Nadeln und zerfällt durch das im Senfsamen enthaltene Ferment Myrosin in Zucker, Senföl und saures schwefelsaures Kalium:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5N.CS + KHSO_4.$$

Convolvulin, $C_{31}H_{50}O_{16}$, ist in der Jalapawurzel enthalten und ist eine amorphe, bei 150° schmelzende Masse, die durch Fermente in Zucker und Convolvulinol, $C_{13}H_{24}O_3 + {}^1/_2H_2O$ zerfällt. Neben Convolvulin kommt in derselben Wurzel das Jalapin, $C_{34}H_{56}O_{16}$, vor, welches in Zucker und Jalapinol, $C_{16}H_{30}O_3 + {}^1/_2H_2O$, zerfällt.

Saponin, $C_{32}H_{54}O_{18}$, kommt ausser in vielen anderen Pflanzen in der Seifenwurzel vor und ist ein weisses Pulver, dessen Staub heftiges Niesen bewirkt und dessen Lösung selbst bei grosser Verdünnung wie Seifenwasser schäumt. Es zerfällt in Zucker und Sapogenin, $C_{14}H_{22}O_2$.

Helleborin, $C_{36}H_{42}O_6$, in *Helleborus viridis*, und Helleboreïn, $C_{26}H_{44}O_{15}$, in *Helleborus niger* vorkommend, krystallisiren in Nadeln, wirken narkotisch und zerfallen in Zucker und Helleboresin, $C_{30}H_{38}O_4$, bez. Helleboretin, $C_{14}H_{20}O_3$.

Glycyrrhizin, $C_{44}H_{63}NO_{18}$ in der Süssholzwurzel als Ammoniumsalz enthalten, ist ein weisses Pulver, welches durch Säuren in Zucker und harzartiges Glycyrrhetin zerfällt.

Digitalin, der wirksame Stoff in *Digitalis purpurea*, bildet kleine farblose Krystalle, ist sehr wenig in Wasser, leicht in heissem Weingeist und Chloroform löslich und zerfällt durch verdünnte Säuren in Zucker und amorphes Digitalretin. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder Phosphorsäure färbt es sich schön grün.

Farbstoffe.

Von den in der Natur vorkommenden Farbstoffen haben wir einige wichtige, deren Constitution genau bekannt ist, und die auch schon synthetisch dargestellt worden sind, bereits erwähnt, so das Indigblau und das Alizarin. Die Farbstoffe sind sowohl thierischen wie pflanzlichen Ursprungs, im letzteren Falle sind sie meist nicht fertig gebildet, sondern mit einer Zuckerart gleichsam als Aether verbunden, und entstehen erst durch Gährung oder durch die Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien. Die in den Pflanzen selbst vorkommenden Stoffe sind demnach Glycoside und heissen, wenn der mit dem Zucker verbundene Stoff ein Farbstoff ist, Chromogene.

Die Farbstoffe gehören sämmtlich der aromatischen Reihe an, besitzen im Allgemeinen schwach saure Eigenschaften, sie lösen sich in Alkalien mit eigenthümlicher Farbe, welche jedoch gewöhnlich nicht die des freien Farbstoffs ist, mit Metalloxyden, namentlich Bleioxyd, Zinnoxyd, Eisenoxyd und Thonerde geben sie unlösliche Verbindungen, auch mit der Thierfaser, zuweilen sogar mit der Pflanzenfaser verbinden sie sich. Das Färben von Stoffen beruht dann darauf, dass das Gewebe (die Thier- oder Pflanzenfaser) für sich oder mit der Lösung von essigsaurer Thonerde, Bleioxyd etc. imprägnirt, den gelösten Farbstoff an sich zieht und die unlösliche Verbindung in sich erzeugt.

Ist diese auf der Faser erzeugte Farbstoffverbindung auch in Säuren und Alkalien unlöslich, dann heisst die Farbe echt, im anderen Falle unecht, und man sieht leicht, dass je nach der grösseren oder geringeren Löslichkeit der Farbstoffe in Säuren und Alkalien die verschiedensten Abstufungen zwischen echt und unecht existiren müssen.

Durch oxydirende Mittel werden die Farbstoffe zerstört. Das Ozon der Luft, besser Chlor, zerstört fast alle Farbstoffe, sie werden durch Chlor oder dem Sonnenlicht ausgesetzt gebleicht (Chlorbleiche, Rasenbleiche).

Auch auf künstlichem Wege hat man viele Farbstoffe erzeugt, welche in der Natur nicht vorkommen, wir erinnern nur an die Anilinfarbstoffe, die Azofarbstoffe, das Eosin, das Naphtalingelb etc.

Die meisten Flechten enthalten untereinander homologe Körper, welche anhydridartige Verbindungen von Säuren sind. Das Zersetzungsproduct derselben ist meist das Orcin, $C_7H_8O_2$ (s. S. 246), welches seinerseits mit Ammoniak das Flechtenroth, Orceïn, erzeugt. So ist in der *Roccella tinctoria* die sogenannte Orsellsäure, $C_{16}H_{14}O_7$, enthalten, deren Salze mit Wasser gekocht die Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$, liefern. Die Orsellinsäure zerfällt ihrerseits in Orcin, $C_7H_8O_2$, und Kohlensäure.

Da nun die Constitution des Orcins $C_6H_3.CH_3.(OH)_2$ ist, so ist die der Orsellinsäure $C_6H_2.CH_3.(OH)_2.CO_2H$ und die der Orsellsäure als des Anhydrides der Orsellinsäure: $O<\begin{matrix}C_6H_2(CO_2H)(CH_3)OH\\C_6H_2(CO_2H)(CH_3)OH\end{matrix}$

In der *Evernia prunastri* kommt eine Säure vor, die Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$, welche durch Kochen mit Alkalien in Everninsäure, $C_9H_{10}O_4$, und Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$, zerfällt:

$$C_{17}H_{16}O_7 + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_8H_8O_4.$$

Die Everninsäure ist Methylorsellinsäure und hat die Constitution $C_6H_2.CH_3.OH.OCH_3.CO_2H$, die Evernsäure also:

$$O<\begin{matrix}C_6H_2(COOH)(CH_3)(OCH_3)\\C_6H_2(COOH)(CH_3)(OH)\end{matrix}.$$

In sehr vielen Flechten (*Cladonia-*, *Evernia-*, *Parmelia-* und *Usnea*-Arten) kommt die Usninsäure, $C_{18}H_{18}O_7$, vor, deren letztes Zersetzungsproduct das Betaorcin, $C_8H_{10}O_2$, ist.

In der *Roccella fuciformis* kommt eine Säure vor, die Erythrinsäure, $C_{20}H_{22}O_{10}$, welche durch Kochen mit Alkalien zerfällt in Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$, und Picroërythrin, $C_{12}H_{16}O_7$, welches seinerseits durch anhaltendes Kochen mit Alkalien sich zerlegt in Kohlensäure, Orcin und Erythrit, $C_4H_{10}O_4$ (s. S. 140).

Die Picroërythrinsäure ist also die Erythritverbindung der Orsellinsäure und die Erythrinsäure deren Anhydrid.

Alle diese Flechtensäuren (Orsellsäure, Evernsäure, Usninsäure, Erythrinsäure) sind krystallisirende Körper, mit Ausnahme der Evernsäure färben sie sich durch Chlorkalk und an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak roth. Das Orcin ist bei ihnen allen Endproduct der Einwirkung von Alkalien.

Im Wolfsmoose (*Cetraria vulpina*) ist die Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$, enthalten, welche beim Kochen mit Barythydrat zerfällt in Alphatoluylsäure, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ (s. S. 258), Oxalsäure und Methylalkohol:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{2C_8H_8O_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + CH_4O.$$

Sie bildet mit den Alkalien und Erdalkalien gelbe oder orange gefärbte in Wasser lösliche Salze.

Im Campecheholz (*Haematoxylon campechianum*) kommt das Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$, vor und kann durch Wasser

ausgezogen werden. Es bildet gelbe, durchsichtige, süsslich schmeckende Prismen, die in Alkalien mit purpurrother Farbe sich lösen. Seine Lösung in Ammoniak oxydirt sich an der Luft sehr rasch und verwandelt sich in das Ammoniumsalz eines rothen Farbstoffs, Hämateïn, $C_{16}H_{10}O_5$. Die Lösung wird immer dunkler roth und man kann durch Essigsäure das Hämateïn fällen.

Im Sandelholz ist das Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$, enthalten, welches in rothen mikroskopischen Krystallen auskrystallisirt und in Alkalien mit violetter Farbe sich löst.

Im Fernambukholz ist das Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, enthalten, hellgelbe, in ganz reinem Zustande fast farblose Prismen, die beim Stehen an der Luft sich gelb, schliesslich rothgelb färben und in verdünnter Natronlauge mit schön carminrother Farbe sich lösen. Durch Säuren wird die alkalische Lösung entfärbt. Durch Salpetersäure wird es zu Trinitroresorcin oxydirt, und bei der trockenen Destillation liefert es reichlich Resorcin. In alkalischer Lösung oxydirt es sich an der Luft zu Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, welches silberglänzende Blättchen bildet und in Alkalien mit purpurrother Farbe löslich ist.

Der Safflor (Blüthen von *Carthamus tinctorius*) enthält einen gelben Farbstoff und einen rothen, das Carthamin, $C_{14}H_{16}O_7$, ein dunkelrothes, grünschillerndes Pulver, in Alkalien mit gelbrother Farbe löslich und in dieser Lösung leicht veränderlich. Es liefert mit Kaliumhydrat geschmolzen Protocatechusäure, $C_6H_3(CO_2H)(OH)_2$.

Im Safran (*Crocus sativus*) kommt ein orangerother Stoff, Polychroit genannt, $C_{48}H_{60}O_{18}$, vor, welcher durch Säuren in Zucker, ein sauerstoffhaltiges Oel, $C_{10}H_{14}O$, und einen roth gefärbten Körper, Crocin, $C_{16}H_{18}O_6$, zerfällt:

$$C_{48}H_{60}O_{18} + H_2O = 2C_{16}H_{18}O_6 + C_{10}H_{14}O + C_6H_{12}O_6.$$

In der Curcuma kommt ein gelber Farbstoff vor, Curcumin, $C_{10}H_{10}O_3$, welcher bei 165° schmelzende Krystalle bildet und in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit braunrother Farbe sich löst. Mit Curcumin gelb gefärbtes Papier wird daher durch alkalisch reagirende Flüssigkeiten braunroth, nach dem Trocknen violett. Durch Säuren wird es wieder gelb. Wird ein solches Papier mit Borsäurelösung befeuchtet und getrocknet, so wird es orangeroth, und diese Farbe wird durch Säuren nicht verändert, durch verdünnte Alkalien aber blau.

In der Cochenille, dem Weibchen des Insects *Coccus cacti*, kommt der rothe Farbstoff Carminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$, vor, welcher durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt in Carminroth, $C_{11}H_{12}O_7$, und einen Körper $C_6H_{10}O_5$ (eine Zuckerart), mit concentrirter Schwefelsäure bei 150° unter Kohlensäureentwickelung und gleichzeitiger Oxydation sich in Ruficoccin, $C_{16}H_{12}O_6$ verwandelt:

$$C_{17}H_{18}O_{10} + O = C_{16}H_{12}O_6 + CO_2 + 3H_2O,$$

und mit Salpetersäure gekocht die Nitrococcussäure $C_8H_5(NO_2)_3O_3$ liefert.

Die Nitrococcussäure ist die dreifach nitrirte Kresotinsäure, $C_8H_8O_3$, ihre Constitution ist also: $C_6(NO_2)_3(CH_3)(OH)CO_2H$.

Der am meisten verbreitete Farbstoff ist das die Blätter der Pflanze grün färbende Chlorophyll, Blattgrün. Es ist sehr unbeständig und geht sehr leicht in einen gelben Farbstoff über.

Bitterstoffe.

An die Flechten und Farbstoffe schliessen sich die sog. Bitterstoffe eng an. Ihren Namen haben sie von ihrem intensiv bitteren Geschmack erhalten, und es werden zu ihnen häufig eine Anzahl der zu den Glycosiden gehörenden Verbindungen gezählt. Sie sind das wirksame Princip einer Reihe medicinisch wichtiger Pflanzen.

Aloïn, $C_{15}H_{16}O_7$, der wirksame Bestandtheil der Aloë, bildet kleine, farblose, süsslich bitter schmeckende Krystalle mit verschiedenem Wassergehalt. Es wird leicht amorph. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert es Chrysamminsäure (Tetranitrochrysazin, vgl. S. 293), $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2(OH)_2$, goldgelbe, schwer lösliche Blättchen, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Alorcinsäure, $C_9H_{10}O_3 + H_2O$, feine, bei 115^0 schmelzende Nadeln, ausserdem Orcin, Paroxybenzoësäure und Oxalsäure.

Santonin, *Santoninum,* $C_{15}H_{18}O_3$, im Wurmsamen enthalten, bildet farblose, perlglänzende Blättchen, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind und bei 170^0 schmelzen. Es ist das Anhydrid der Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, in welche es sehr leicht durch Basen übergeführt wird. Von solchen santoninsauren Salzen ist das santoninsaure Natrium, *Natrum santonicum,* $C_{15}H_{19}NaO_4 + 3^1/_2H_2O$, zu erwähnen, farblose, rhombische Krystalle, aus welchen auf Zusatz von Säuren die sehr leicht wieder in Santonin übergehende Santoninsäure gewonnen werden kann. Sowohl das Santonin als das santoninsaure Natrium färben sich beim Stehen am Licht gelb.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$, in den Kokkelskörnern enthalten, bildet glänzende, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Es reducirt alkalische Kupferlösung und zerfällt sehr leicht in das sehr giftige Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ und in das nicht giftige Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7$.

Cetrarin, Cetrarsäure, $C_{18}H_{16}O_8$, im isländischen Moos enthalten, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die auch in Alkalien und alkalischen Carbonaten mit gelber Farbe sich lösen.

Quassiin, $C_{10}H_{12}O_3$, der bittere Bestandtheil des Quassiaholzes, bildet farblose, äusserst bitter schmeckende Blättchen, die wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich sind.

Absynthin ($C_{20}H_{28}O_4$?) ist ein aus Wermuth *(Artemisia Absynthium)* darstellbarer, höchst bitter schmeckender und nach Wermuth riechender Stoff.

Ein grosser Theil der hierher gehörenden Stoffe ist unter den Glycosiden besprochen worden.

Den Bitterstoffen nahe verwandt sind die sog. scharfen Stoffe:

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, ist der in den spanischen Fliegen enthaltene wirksame Stoff, krystallisirt in farblosen, bei 218^0 schmelzenden Säulen, ist in reinem Zustande in Wasser unlöslich und erzeugt auf die Haut gebracht Blasen.

Kossin, $C_{26}H_{22}O_5$, der wirksame Stoff des Kosso, ist ein eigenthümlich riechendes, bitter und kratzend schmeckendes, gelblich gefärbtes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien.

Betulin, $C_{36}H_{60}O_3$, in der Birkenrinde enthalten, bildet lange, dünne, bei 251^0 schmelzende Prismen und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether.

Carotin, $C_{18}H_{24}O$, ist in den gelben Rüben enthalten und zwar in mikroskopischen Krystallen in den Rübenzellen abgelagert. Es bedingt die Färbung der Rüben und bildet rothbraune Würfel, die bei 168^0 schmelzen und nicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind.

Chrysin, $C_{15}H_{10}O_4$, ist in den Pappelknospen enthalten und bildet bei 275^0 schmelzende hellgelbe Tafeln. Es ist nicht in Wasser, schwer in Weingeist und Aether, leichter in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich.

Ostruthin, $C_{28}H_{34}O_4$, in der Wurzel von *Imperatoria ostruthium* enthalten, bildet farblose, bei 115^0 schmelzende Nadeln. Seine weingeistige Lösung fluorescirt blau. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe.

Peucedanin, $C_{16}H_{16}O_4$, in der Wurzel von *Peucedanum officinale* enthalten, bildet farblose, bei 76^0 schmelzende Prismen. Durch weingeistige Kalilauge und durch concentrirte Salzsäure zersetzt es sich zu Oreoselon, $C_{14}H_{12}O_4$, welches in bei 177^0 schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Cascarillin, $C_{12}H_{18}O_4$, in der Cascarillrinde enthalten, bildet farblose, sehr bitter schmeckende Prismen, die bei 205^0 schmelzen und schwer in Wasser, leicht in heissem Weingeist löslich sind.

Columbin, $C_{21}H_{22}O_7$, in der Columbowurzel enthalten, bildet farblose, bitter schmeckende Prismen.

Smilacin, $C_{18}H_{30}O_6$, in der Sassaparille enthalten, bildet farblose Prismen, die auch in heissem Wasser wenig löslich sind (zu einer stark schäumenden, widrig schmeckenden Flüssigkeit).

Gallenstoffe.

Wir gehen nun zur Beschreibung der wichtigsten den thierischen Organismus zusammensetzenden Theile über, wollen aber die Eigenschaften und Metamorphosen einiger in ihnen vorkommenden Stoffe vorausschicken.

Die Galle besteht der Hauptmasse nach aus den Kalium- und Natriumsalzen zweier Säuren, der Glycocholsäure und der Taurocholsäure.

Glycocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$, bildet feine, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche süss schmecken und schwach sauer reagiren. Sie ist eine einbasische Säure. Wird sie mit Zuckerlösung und darauf mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so giebt sie eine tief pupurrothe Lösung. Mit verdünnten Säuren gekocht, spaltet sie sich in Glycocoll oder Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$ (s. S. 100) und Dyslysin, $C_{24}H_{36}O_3$:

$$C_{26}H_{43}NO_6 = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{36}O_3 + H_2O.$$

Das Dyslysin ist ein in Wasser unlöslicher, amorpher Körper. Wird dagegen die Glycocholsäure mit verdünnten Alkalien gekocht, so spaltet sie sich in Glycocoll und Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5$:

$$C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{40}O_5.$$

Die Cholsäure krystallisirt mit $2^1/_2 H_2O$ in farblosen, glasglänzenden Quadratoctaëdern, welche in Wasser unlöslich sind.

Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NO_7S$, bildet farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln, die in Lösung die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts drehen und beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Säuren zersetzt werden, in Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, und Taurin, $C_2H_7NO_3S$ (s. S. 83):

$$C_{26}H_{45}NO_7S + H_2O = C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_7NO_3S.$$

Diese beiden Säuren, die Glycocholsäure und die Taurocholsäure, sind in wechselndem Verhältniss zu einander in der Galle fast aller Thiere enthalten. Nur in der Schweinegalle kommen zwei davon verschiedene Säuren vor, die Hyoglycocholsäure und die Hyotaurocholsäure.

Die Hyoglycocholsäure, $C_{27}H_{43}NO_5$, bildet eine farblose amorphe Masse, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Ihre Salze (die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die anderen nicht) schmecken bitter. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfällt sie in Glycocoll, $C_2H_5NO_2$, und Hyocholsäure, $C_{25}H_{40}O_4$:

$$C_{27}H_{43}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{25}H_{40}O_4.$$

Die Hyocholsäure bildet warzenförmige in Wasser unlösliche Krystalle.

Die Hyotaurocholsäure, $C_{27}H_{45}NSO_6$, ist nur in geringer Menge in der Schweinegalle enthalten. Sie zerfällt durch Alkalien in Taurin, $C_2H_7NSO_3$, und Hyocholsäure, $C_{25}H_{40}O_4$.

Ausser den beiden Säuren ist als Bestandtheil der Galle noch das Cholesterin zu erwähnen. Das Cholesterin, $C_{26}H_{44}O$, findet sich ausserdem noch im Blut, im Gehirn, im Eigelb, und ist in der Galle zuweilen in so bedeutender Quantität enthalten, dass es sich in knollenartigen Massen darin absetzt (Gallensteine). Ebenso bildet es einen Hauptbestandtheil des Wollfetts. Auch in den Pflanzen ist sein Vorkommen nachgewiesen worden. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder seidenglänzenden Nadeln mit 1 Mol. H_2O, die bei 145° schmelzen und bei 360° sieden. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Es ist ein Alkohol, bildet ein Chlorid, $C_{26}H_{43}Cl$, Aether etc.

In der Galle kommen auch Farbstoffe vor, welchen die Galle ihre eigenthümliche Farbe (goldroth beim Menschen, grasgrün bei den Pflanzenfressern) verdankt. Bilirubin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, ein hellrothes, an der Luft sich braun färbendes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. In Alkalien ist es sehr leicht mit orangerother Farbe löslich, bei sehr grosser Verdünnung mit gelber Farbe. Bei Icterus bewirkt es die Gelbfärbung der Haut. Durch Sauerstoffabsorption wird es grün gefärbt, weshalb die goldrothe Farbe der Galle beim Stehen an der Luft in grün übergeht. Es verwandelt sich nämlich das Bilirubin in Biliverdin, $C_{16}H_{18}N_2O_4$, ein schwarzgrünes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver, welches durch Schwefligsäureanhydrid gelb gefärbt wird. Sowohl das Bilirubin wie das Biliverdin geben in alkalischer Lösung mit gewöhnlicher Salpetersäure (welche stets salpetrige Säure enthält) versetzt eine charakteristische Farbenreaction; die Lösung

wird erst grün, dann blau, dann violett, rubinroth, schliesslich schmutzig gelb.

In den Gallensteinen ist in kleiner Menge Bilifuscin, $C_{16}H_{20}N_2O_4$, enthalten, welches eine fast schwarze, spröde, glänzende Masse ist. Ausserdem sind noch in untergeordneter Menge als Gallenfarbstoffe aufgefunden worden: Biliprasin, $C_{16}H_{22}N_2O_6$, eine glänzende, fast schwarze Masse und Bilihumin, ein schwarzbraunes Pulver, welches auch aus den anderen Gallenfarbstoffen beim Stehen der alkalischen Lösung derselben an der Luft sich bildet.

Proteïnstoffe.

Im Thier- und Pflanzenorganismus kommt eine Anzahl sehr hoch constituirter Körper, theils in fester Form, theils gelöst, vor, welche grosse Verwandtschaft mit einander besitzen und daher unter dem Namen Proteïnkörper oder Eiweissstoffe zusammengefasst werden. Alle enthalten sie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Die verschiedenen Arten unterscheiden sich auch in ihrer Zusammensetzung, doch sind diese Unterschiede so gering, dass unsere Bestimmungsmethoden nicht mehr ausreichen, um ihre Zusammensetzung auch nur in einer empirischen chemischen Formel geben zu können.

In den Pflanzen sind sie nur in geringerer Quantität enthalten, hier treten sie gegen die Kohlenhydrate zurück; dagegen bilden sie im Thierreich die Hauptmenge der organischen Bestandtheile. Gleichwohl entstehen sie lediglich im Organismus der Pflanzen und werden in dem thierischen Organismus, dem sie durch die Pflanzennahrung zugeführt werden, nur assimilirt und weiter verändert.

Sie kommen entweder gelöst vor (in den pflanzlichen und thierischen Flüssigkeiten), oder ungelöst in weichem, feuchtem Zustande, und zwar als organisirte Gebilde, oder amorph (als Gerinsel in Flüssigkeiten). Ihre Lösung im Pflanzen- und Thierkörper wird durch die Gegenwart geringer Menge von Basen oder Säuren oder auch von Salzen bewirkt. Aus dieser Lösung können sie durch Kochen, durch Alkalien, Säuren, verschiedene Salze, niedergeschlagen werden und bilden alsdann meist amorphe, flokkige, weiche, geruch- und geschmacklose, in getrocknetem Zustande durchscheinende spröde Massen. In reinem Wasser sind sie unlöslich, in verdünnten Alkalien löslich. Sie sind ausser-

ordentlich leicht veränderlich, schon durch das Fällen aus einer Lösung und durch das Wiederlösen werden sie in geringem Maasse zersetzt. In feuchtem Zustande aufbewahrt, erleiden sie schnell tiefgreifende Zersetzung, sie faulen, und liefern eine grosse Menge minder hoch constituirter Stoffe (Kohlensäure, flüchtige Fettsäuren, Fette, Milchsäure, Ammoniak, Aminbasen, Ammoniumsulfid, Leucin, Tyrosin). Faulende Eiweissstoffe theilen ihre chemische Bewegung auch manchen anderen Stoffen mit, sie wirken als Fermente, sind Gährungserreger. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure werden sie in Leucin ($C_6H_{13}NO_2$), Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3$, Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$, und eine der Asparaginsäure homologe Säure, die Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$, gespalten.

Das **Tyrosin,** $C_9H_{11}NO_3 = C_6H_4(OH).C_2H_3(NH_2)COOH$, ist ein Zersetzungsproduct der Eiweissstoffe und findet sich daher in fauligen thierischen Flüssigkeiten, in faulem Käse etc. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich ist. Es ist eine Aminsäure und verbindet sich sowohl mit Säuren als mit Basen. Daher löst es sich in Alkalien und verdünnten Säuren leicht auf. Mit Salpetersäure giebt es ein Nitroderivat $C_6H_3(NO_2)(OH).C_2H_3(NH_2)COOH$, mit Schwefelsäure Sulfonsäuren.

Man erkennt Eiweissstoffe an folgenden Reactionen:

Conc. Salpetersäure färbt sie beim Erwärmen stark gelb (Xanthoproteïnreaction).

Mit Mercurinitrat [$Hg(NO_3)_2$] gekocht und darauf mit einer Spur salpetriger Säure versetzt, werden sie roth gefärbt (Millon's Reaction).

Durch conc. Schwefelsäure werden sie auf Zusatz von Zuckerlösung anfangs roth, dann violettroth gefärbt.

Mit concentrirter Salzsäure, worin sie sich in der Hitze lösen, längere Zeit gekocht, geben sie eine intensiv violettblaue Lösung.

In Kalilauge gelöst werden sie auf Zusatz von Kupferlösung violettroth gefärbt.

Mit dem sauren Magensaft bei 30—40° digerirt, gehen alle Albumine in Lösung, sie erzeugen die sog. Peptone, welche nichts anderes als ein Gemenge von Leucin, Tyrosin etc. sind, also keine Eiweissstoffe mehr.

Man unterscheidet vier Gattungen von Proteïnstoffen, jedoch sind die Unterschiede nur sehr unbedeutend:

1) **Albumine,** Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin, Globulin.

Sie werden durch Erwärmen ihrer Lösung auf 60—70° niedergeschlagen (coagulirt).

2) **Caseïne,** Thiercaseïn, Pflanzencaseïn (Legumine).

Sie werden durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) zum Gerinnen gebracht.

3) **Fibrine,** Blutfibrin, Muskelfibrin (Myosin), Kleberstoffe.

Sie werden unlöslich, sobald sie den Organismus verlassen.

4) **Proteïde,** Hämoglobin, Vitellin.

Sie werden durch verschiedene Agentien in Albumine und andere Stoffe gespalten.

Albumine. Die Albumine kommen 1) in den Pflanzensäften vor und können aus den getrockneten Pflanzen durch kaltes Wasser ausgezogen werden. Sie kommen 2) im Weissen der Vogeleier, in den thierischen Ernährungsflüssigkeiten, im Blutplasma, im Chylus, in der Lymphe, in den serösen Flüssigkeiten, in den Gewebssäften, im thierischen Samen und in der Milch vor. In allen Fällen befinden sie sich durch den Salzgehalt der Flüssigkeiten in Lösung und können durch Zusatz von vielem Wasser abgeschieden werden.

Bei 60° werden Albuminlösungen trübe und bei 75° scheidet sich alles Albumin in weissen Flocken aus.

Bei Gegenwart geringer Mengen von Säuren oder Salzen genügt eine niedrigere Temperatur, dagegen ist bei Anwesenheit geringer Mengen von Alkalien höhere Temperatur erforderlich zur Coagulation. Stark alkalische und stark saure Albuminlösungen gerinnen nicht in der Hitze.

Bei der Gerinnung wird Schwefelwasserstoff frei. Geronnenes Albumin ist unlöslich in Wasser.

Wird eine Albuminlösung mit einer Säure (z. B. Salzsäure von 0.2 Proc.) stark angesäuert, so verliert sie ihre Fähigkeit, beim Erhitzen zu coaguliren, gerinnt jedoch beim Neutralisiren mit einer Base. Die Lösung enthält nämlich sog. Acidalbumin.

Wird coagulirtes Eiweiss mit conc. Kalilauge versetzt, so erhält man eine feste elastische Gallerte, die beim Auswaschen bis zur constanten Zusammensetzung Alkali verliert. Dieses Albumin ist Alkalialbumin genannt worden; es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, die Lösung bleibt aber nach dem Erkalten klar. Im Thier- und Pflanzenorganismus sind viele Albumine und Alkalialbumine enthalten.

Eine besondere Modification von Albumin ist das hauptsächlich in der Krystalllinse des Auges enthaltene und daher

Krystallin genannte Eiweiss. Es kommt auch in untergeordneter Menge im Eierweiss, im Chylus etc. vor und heisst auch Globulin. Es wird aus seiner Lösung durch Einleiten von Kohlensäure als weisses Pulver gefällt.

Dem Albumin ähnliche Stoffe sind ausserdem Paralbumin, in hydropischen Ovarien enthalten, welches durch Kochen nur unvollständig gefällt wird. Es ist löslich in Wasser.

Pancreatin, im Pancreassaft enthalten,

Ptyalin, im Speichel enthalten,

Diastase, in keimenden Gerstensamen enthalten.

Die drei letzteren bewirken die Umwandlung von Stärke in Zucker.

Caseïne. Die Caseïne sind Alkalialbuminate, welche durch Alkohol, Metallsalze und Säuren fällbar sind. Die reinen Lösungen gerinnen nicht beim Kochen, wohl aber nach Zusatz von Calciumchlorid, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat. Die natürlichen Lösungen (Milch) gerinnen allmählich beim Stehen an der Luft, weil in der Lösung Milchsäure (aus dem Milchzucker) entsteht. Sie gerinnen ferner durch Kälberlab, wahrscheinlich in Folge eines im Lab enthaltenen Ferments.

Das thierische Caseïn ist hauptsächlich in der Milch enthalten, das Pflanzencaseïn (Legumin) hauptsächlich in den Leguminosen und Mandeln.

Fibrine. Im Blut, im Chylus, in der Lymphe und in manchen serösen Exsudaten enthalten. Das Blut gerinnt nach dem Verlassen des thierischen Organismus, und das Gerinsel ist das Fibrin. Beim Schlagen des Blutes mit einem Glasstabe scheidet es sich faserig aus. Es bildet eine weisse, zähe, amorphe Masse.

Im Blut ist kein Fibrin enthalten, es entsteht erst durch Vereinigung von Paraglobulin und Fibrinogen. Das Paraglobulin ist hauptsächlich in den rothen Blutkörperchen enthalten, diffundirt aus diesen in die Blutflüssigkeit (Plasma) und ist noch nach der Gerinnung des Bluts in der zurückbleibenden Flüssigkeit (Serum) enthalten, weil es in überwiegender Menge vorhanden ist. Es wird durch Einleiten von Kohlensäure in seine Lösung gefällt und ist dem Globulin sehr ähnlich.

Das Fibrinogen ist eine klebrige, durch Kohlensäure aus seinen Lösungen schwer ausfällbare Masse, die beim Zusammentreffen mit Paraglobulin sofort gerinnt, Fibrin erzeugt.

In den Muskeln ist eine Flüssigkeit enthalten (Muskelplasma), welche nach dem Tode durch Gerinnung erstarrt (Todtenstarre). Der so abgeschiedene unlösliche Körper heisst Myosin oder Fleischfibrin.

Der dem Fibrin analoge Pflanzenstoff heisst Kleber. Er wird durch Auskneten von Weizenmehl in einem dünnen Seidengewebe, durch dessen Poren alles Stärkemehl hindurchgeht, gewonnen. Er bildet dann eine klebrige, nach dem Trockenen hornartige, spröde Masse und ist ein Gemenge mehrerer Stoffe (Glutencaseïn, Glutenfibrin, Mucedin und Gliadin).

Proteïde. Das Blut verdankt seine rothe Farbe einem in den Blutkörperchen enthaltenen rothen Farbstoff, welcher in mikroskopisch kleinen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann und Hämoglobin heisst. Das Hämoglobin krystallisirt mit Krystallwasser, welches es beim Liegen an der Luft allmählich verliert, und löst sich in Wasser zu einer rothen Flüssigkeit auf. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Kochen mit Alkohol ein rostfarbener Niederschlag ab, welcher beim Auswaschen mit säurehaltigem Weingeist farblos wird und nun nichts anderes als Albumin ist. Der im säurehaltigen Weingeist sich lösende Farbstoff heisst Hämatin.

Das Hämatin enthält Eisen. Beim Erhitzen zersetzt es sich und nach dem Glühen an der Luft hinterlässt es einen Rückstand von reinem Eisenoxyd. Seine Zusammensetzung ist $C_{34}H_{34}N_4O_5Fe$.

Das Hämoglobin, welches also eine Verbindung von Albumin mit Hämatin ist, vermittelt im Blute die Aufnahme von Gasen. Es absorbirt begierig Sauerstoff und entlässt ihn wieder, sobald man durch seine Lösung ein anderes Gas (z. B. Kohlensäure) anhaltend hindurchleitet. Ozonhaltigen Stoffen entzieht es das Ozon, welches es wie gewöhnlichen Sauerstoff wieder entlässt. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird es heller, durch Aufnahme von Kohlensäure dunkler roth gefärbt. Es ist daher sauerstoffhaltiges Blut (Arterienblut) hellroth, kohlensäurehaltiges Blut (Venenblut) dunkelroth gefärbt.

Mit Kohlenoxyd verbindet es sich zu einer krystallisirenden blaurothen Verbindung, die haltbarer als Sauerstoff-

Hämoglobin ist. Ebenso verbindet es sich mit Stickstoffoxyd und mit Blausäure zu Verbindungen, die noch haltbarer sind als Kohlenoxyd-Hämoglobin.

Daher sind die drei erwähnten Verbindungen (CO, NO, HCN) starke Gifte und bewirken den Tod, weil sie das Hämoglobin unfähig machen, Sauerstoff aufzunehmen.

Das Zersetzungsproduct des Hämoglobins, das Hämatin, bildet ein blauschwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Alkalien, Ammoniak und verdünnten Säuren lösliches Pulver, welches mit Salzsäure eine krystallisirbare, für die Nachweisung von Blut charakteristische Verbindung eingeht.

Bringt man auf den Objectträger eines Mikroskops ein Stückchen eingetrockneten Blutes, setzt ein Körnchen Kochsalz hinzu, bedeckt beides mit einer Glasplatte, lässt darauf das Pulver von einem Tropfen Eisessig durchdringen und erwärmt den Objectträger über der Lampe, bis die Essigsäure Blasen zu werfen beginnt, so beobachtet man nach dem Erkalten der Masse unter dem Mikroskope, dass das ganze Sehfeld mit kleinen schwarzen Krystallen sich anfüllt.

Das Spectrum einer Hämoglobinlösung zeigt Absorptionsstreifen, und zwar sind dieselben verschieden für Sauerstoff-, Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Hämoglobin.

Im Dotter der Eier ist ein Stoff enthalten, welcher neben den allen Albuminaten gemeinsamen Stoffen (C, H, N, O, S) noch Phosphor enthält, das Vitellin. Durch warmen Alkohol zersetzt es sich in sich ausscheidendes Albumin und gelöst bleibendes Lecithin, welches allen Phosphor des Vitellins enthält. Das Vitellin ist demnach eine Verbindung von Albumin mit Lecithin.

Das Lecithin, $C_{42}H_{84}NPO_9$, ist ein eigenthümliches Glycerid. Es bildet eine krystallinische, in Alkohol leicht lösliche Masse, die durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Basen zerfällt in Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, Neurin, $C_5H_{15}NO_2$, und Glycerinphosphorsäure, $C_3H_7O_2 . H_2PO_4$ (s. S. 121).

Das Neurin, welches künstlich durch Erhitzen von Trimethylamin, $(CH_3)_3N$, mit Glycolchlorhydrin, $CH_2(OH)^{-}CH_2Cl$, erhalten werden kann, besitzt die Constitution:

$$CH_2OH^{-}CH_2N(CH_3)_3OH,$$

und ist eine Ammoniumbase, deren Stickstoff mit drei Methylgruppen, einem Hydroxyl und dem einwerthigen Rest des Glycols (Glycol minus OH) verbunden ist. Es krystallisirt in feinen, zerfliesslichen Krystallnadeln, die stark basische Eigenschaften zeigen, aus der Luft Kohlensäure anziehen und beim Kochen in Trimethylamin und Glycol zerfallen. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze. Durch Oxydation wird es in Oxyneurin, $C_5H_{13}NO_3$, verwandelt, welches in den Runkelrüben (*Beta vulgaris*) vorkommt und auch Betaïn genannt worden ist. Künstlich wird dieses durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure CH_2Cl^-COOH, erhalten. Seine Constitution ist demnach $COOH^-CH_2N(CH_3)_3OH$. Es bildet grosse, zerfliessliche Krystalle mit basischen Eigenschaften (vergl. S. 106).

Aus den erwähnten Thatsachen lässt sich die Constitution des Lecithins herleiten. Es ist Glycerin, in welchem 2H durch den Oelsäure- und Palmitinsäurerest vertreten sind, das dritte H durch den Phosphorsäurerest, in welchem wiederum ein H durch den Neurinrest ausgetauscht ist, also:

$$\begin{array}{l} CH_2 . O . C_{18}H_{33}O \\ | \\ CH\ . O . C_{16}H_{31}O \\ | \\ CH_2 . OPO\!<^{OH}_{O\,.\,CH_2{}^-CH_2{}^-N(CH_3)_3OH.} \end{array}$$

Die Zusammensetzung der verschiedenen Proteïnstoffe kann, wie oben erwähnt, nur in Procentzahlen gegeben werden, nicht in chemischen Formeln. Wir wollen einige hier aufführen:

	Eierweiss	Blutalbumin	Pflanzenalbumin	Blutfibrin	Pflanzenfibrin
C =	53.4%	53.0%	53.4%	52.6%	53.4%
H =	7.0%	7.1%	7.1%	7.0%	7.1%
N =	15.6%	15.6%	15.6%	17.4%	15.6%
O =	22.4%	23.1%	23.0%	21.8%	22.8%
S =	1.6%	1.2%	0.9%	1.2%	1.1%

	Milchcaseïn	Leguminosencaseïn	Mandelcaseïn	Hämoglobin
C =	53.6%	51.5%	50.8%	53.8%
H =	7.1%	7.0%	6.7%	7.3%
N =	15.7%	16.8%	18.4%	16.1%
O =	22.6%	24.3%	23.7%	21.9%
S =	1.0%	0.4%	0.4%	0.5%
				Fe = 0.4%

An die Albumine schliesst sich eine Reihe stickstoff-

haltiger Stoffe an, welche aus den eigentlichen Proteïnstoffen entstanden, mit diesen noch grosse Aehnlichkeit besitzen, sich jedoch durch einen erheblich geringeren Kohlenstoffgehalt von ihnen unterscheiden. Sie besitzen den gemeinschaftlichen Namen **Albuminoïde.**

In den Zellen und Geweben geht bei manchen pathologischen Zuständen eine eigenthümliche Veränderung vor sich, die Gewebe erlangen eine wachsartige Consistenz und werden hart. Alsdann bildet sich ein Stoff, der durch Jod allein rothbraun, durch Jod nach Benetzung mit concentrirter Schwefelsäure grün oder blau gefärbt wird. Wegen dieser der des Stärkemehls (Amylum) ähnlichen Reaction hat man diesen Stoff Amyloïd genannt. Es ist eine farblose, zerbröckelnde Masse, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es geht schwer in Fäulniss über.

Die thierischen Bindegewebe bilden bei längerem Kochen mit Wasser eine klare Lösung, welche beim Erkalten zu einer weichen, elastischen Masse erstarrt. Dieser beim Erkalten gelatinirende Stoff heisst Leim. Man unterscheidet Knochenleim oder Glutin, und Knorpelleim oder Chondrin.

Das Glutin ist in trockenem Zustande eine farblose, durchsichtige, spröde Masse, welche in Wasser aufquillt und sich (bei 40°) mit Wasser imbibirt, ohne sich zu lösen. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine dünnflüssige Lösung, die beim Erkalten gelatinirt. Durch oft wiederholtes Kochen mit Wasser, schneller mit verdünnten Säuren, und beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Gefässen auf 140° verliert es die Fähigkeit beim Erkalten zu gelatiniren.

Aus seiner Lösung wird es durch Alkohol und durch Gerbsäure gefällt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt (neben anderen Zersetzungsproducten entstehen hauptsächlich Glycocoll und Leucin). In feuchtem Zustande geht es leicht in Fäulniss über.

Das Chondrin ist dem Glutin sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, dass es durch verdünnte Säuren, durch Eisen-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze aus seinen Lösungen gefällt wird, und dass es bei der Zersetzung

mit concentrirter Schwefelsäure nur Leucin, kein Glycocoll giebt. Concentrirte Salzsäure zersetzt es gleichfalls, es entsteht dabei unter Anderem ein gährungsfähiger Zucker, Chondroglycose.

Die hornartigen Gewebe (die Haare, Wolle, Federn, Nägel, Krallen, Klauen, Hufe, Hörner, Epidermis, Epithelium) enthalten als Hauptbestandtheil Hornstoff oder Keratin. Das Keratin bildet mit Wasser keinen Leim, löst sich aber damit bei 150° digerirt auf und gelatinirt nicht nach dem Erkalten.

Haare und Wolle enthalten viel Schwefel (ca. 5 Proc.), davon einen Theil so lose gebunden, dass sie ihn an Blei oder Silber abzugeben vermögen (Schwarzfärben der Haare mit einem Bleikamm).

Mucin oder Schleimstoff, in Speichel, Schleim, Galle, Synovia, Harn, Samen, Fäces und in den Drüsen enthalten, bildet eine farblose, undurchsichtige, flockige Masse, die nach dem Trocknen spröde und hornartig wird. Es ist unlöslich in Wasser, quillt aber darin stark auf. In verdünnter Kochsalzlösung löslich. Die Lösung ist fadenziehend und schäumt nach dem Umschütteln. Es enthält keinen Schwefel.

Endlich ist noch zu erwähnen das Elastin, das elastische Gewebe der Bindegewebsformen, welches in feuchtem Zustande sehr elastisch ist, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in trockenem Zustande hart und spröde, mit Wasser aufquellend. Beim Kochen mit Schwefelsäure giebt es Leucin, kein Tyrosin.

An die Albuminoïde reiht sich noch das Seidenfibrin an, welches Hauptbestandtheil der Seide ist. Es ist eine weisse, glänzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und concentrirten Säuren. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Leucin und Tyrosin, Glycocoll und Zucker.

Bekanntlich besteht der wesentliche Unterschied zwischen Pflanzen- und Thierleben darin, dass die ersteren aus einfacheren Verbindungen, wie Kohlensäure, Wasser, Ammoniak etc., welche sie aus der Luft und dem Boden aufnehmen, die hochconstituirten Verbindungen zusammensetzen, während

die Thiere die von den Pflanzen aufgebauten Verbindungen aufnehmen und sie durch den Lebensprocess wieder zu den ursprünglichen einfachen Verbindungen zersetzen. Das Pflanzenleben ist ein synthetischer und Reductionsprocess (die Pflanzen athmen vorwiegend Kohlensäure ein und Sauerstoff aus), das Thierleben dagegen ist ein analytischer und Oxydationsprocess (die Thiere athmen Sauerstoff ein und Kohlensäure aus).

Anhang.

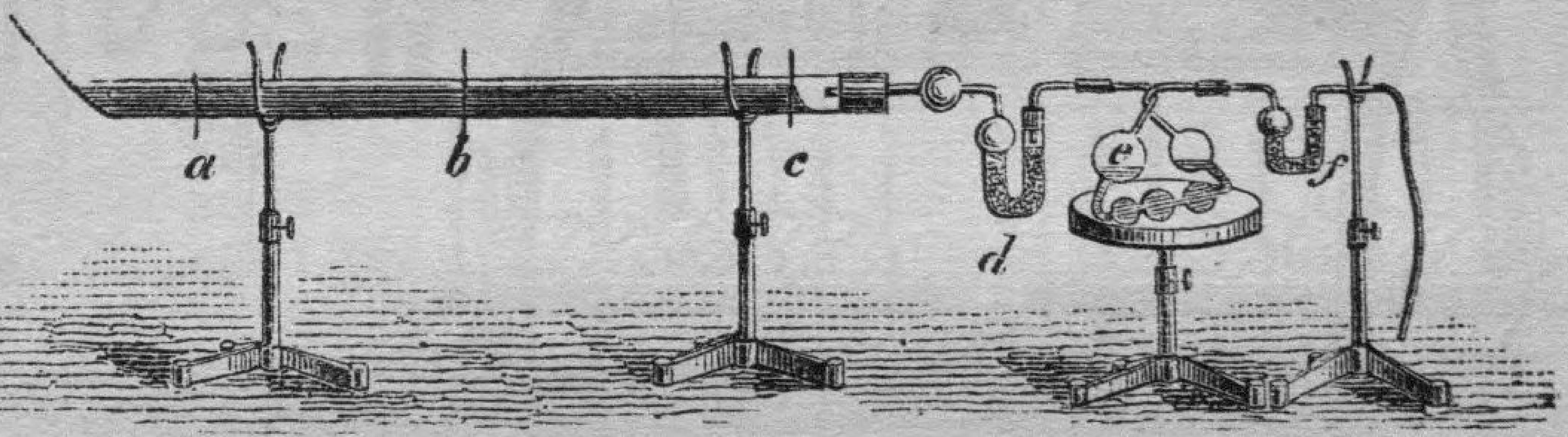
Um die Constitution eines Körpers zu ermitteln, sind zwei Wege dem Chemiker gegeben, die beide gewöhnlich zugleich eingeschlagen werden. Man sucht entweder einen complicirt zusammengesetzten Körper durch einfache Reactionen in einfachere Stoffe, deren innerer Bau bekannt ist, zu zerlegen, oder man stellt aus den einfacheren Körpern die complicirteren dar. Der erste Weg ist der analytische, der zweite der synthetische. Wir wollen beide beschreiben, jedoch die Methode zur Bestimmung der procentischen Zusammensetzung und der Grösse eines Molecüls vorausschicken.

Ermittelung der Zusammensetzung einer organischen Substanz.

Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs. Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets in einer Operation bestimmt. Man verbrennt, wie wir bereits in der Einleitung bemerkt haben, den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser. Zu diesem Zwecke dienen vorzüglich zwei sauerstoffreiche und ihren Sauerstoff leicht abgebende Substanzen, das Kupferoxyd, CuO, und das Bleichromat, $PbCrO_4$, oder eine Mischung beider. Die Verbrennung geschieht in einer 60—70 Cm. langen Röhre von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 1). Man zieht die Glasröhre an einem Ende zu einer Spitze aus, die man in stumpfem Winkel aufwärts biegt und zuschmelzt, beschickt die Röhre bis zur Hälfte mit frisch ausgeglühtem, ganz trockenem Kupferoxyd (oder Bleichromat) (bis *b*), fügt die genau gewogene Substanz hinzu und mischt sie mit dem Kupferoxyd vermittelst eines Messingstabes, welcher an einem Ende spiralförmig gewunden ist. Darauf füllt man die Röhre vollständig mit Kupferoxyd, verbindet mit ihr durch einen gut schliessenden Kork eine U-förmig gebogene, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (*d*), welche das durch die Verbrennung

entstehende Wasser aufnehmen soll, und verbindet endlich mit der Chlorcalciumröhre einen eigenthümlich construirten Kugelapparat (*e*), welcher zur Absorption der Kohlensäure mit ziemlich concentrirter Kalilauge gefüllt ist und in einem kleinen, mit Kalistückchen gefüllten U-förmigen Röhrchen (*f*) abschliesst, das die letzten Spuren der Kohlensäure sowohl, als auch die durch den Gasstrom aus der Kalilauge mitgerissene Feuchtigkeit aufzunehmen bestimmt ist.

Fig. 1.



Durch leises Aufklopfen erzeugt man in der Verbrennungsröhre eine Gasse zum Entweichen der gasförmigen Verbrennungsproducte. Man legt die Röhre dann in den eigens dazu construirten Verbrennungsofen, der jetzt gewöhnlich mit Gas geheizt wird.

Fig. 1 stellt die zur Analyse vorbereitete Verbrennungsröhre, Fig. 2 den ganzen Apparat dar.

Bis *a* ist reines Kupferoxyd.

Von *a—b* die Mischung von Kupferoxyd und Substanz.

Von *b—c* wieder reines Kupferoxyd.

d ist das Chlorcalciumrohr.

e der mit Kalilauge gefüllte Kugelapparat.

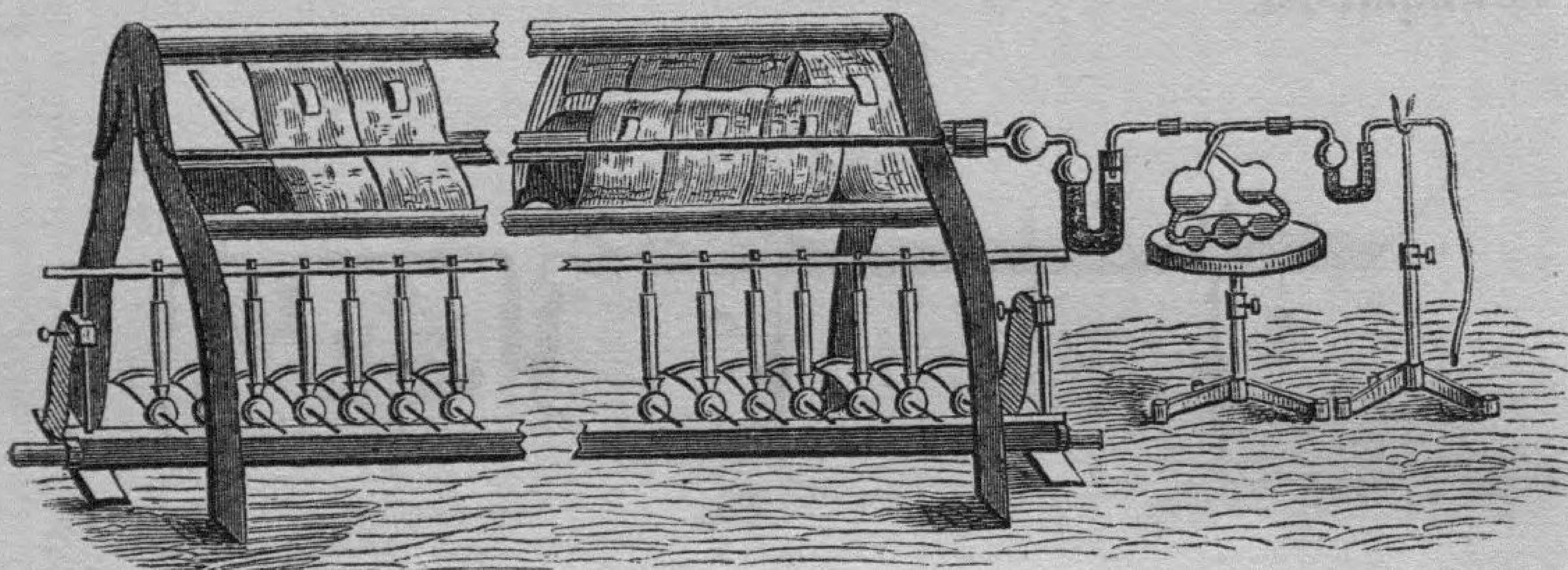
f das mit festem Kaliumhydrat gefüllte Rohr.

Sowohl das Chlorcalciumrohr als auch der Kohlensäure-Absorptionsapparat werden vor der Verbrennung genau gewogen.

Man leitet nun die Verbrennung so, dass man bei *c* anfangend und allmählich nach hinten fortschreitend die Röhre zur Rothgluth bringt und an dem Einsteigen der Gasblasen in *e* den Gang der Operation beobachtet. Wenn die Verbrennung beendet ist, so steigt die Kalilauge in die dem Chlorcalciumrohr zunächst liegende Kugel zurück. Man löscht alsdann die Flammen, bricht die zugeschmolzene Spitze des Verbrennungsrohrs ab, saugt einige Zeit Luft durch den Apparat, um alle im Rohr befindliche Kohlensäure und alles Wasser in die Absorptionsapparate zu schaffen, nimmt die einzelnen Theile aus einander und wägt das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat wieder. Die Gewichtsdifferenz zwischen den beiden Wägungen des Chlorcalciumrohrs giebt die Menge des Wassers, des Kaliapparats die Menge der Kohlensäure, welche aus dem Wasserstoff und dem Kohlenstoff der zu untersuchenden Substanz entstanden sind, an.

Die Menge des gefundenen Wassers verhält sich zu der des Wasserstoffs wie $H_2O : H_2$, also wie 18:2 oder 9:1, der Wasserstoff beträgt $^1/_9$ des Wassers; die Menge der gefundenen Kohlensäure verhält sich zu der des Kohlenstoffs wie $CO_2 : C$, also wie 44:12, oder 11:3, der Kohlenstoff beträgt $^3/_{11}$ der Kohlensäure.

Fig. 2.



Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so ändert man das Verfahren nur dahin ab, dass man die Substanz in ein kleines Glaskügelchen (Fig. 3), durch Erwärmen desselben und Eintauchen seiner Spitze in die Flüssigkeit, bringt, die Verbrennungsröhre bis *a* der Fig. 1 mit Kupferoxyd beschickt, die Glaskügelchen mit der Substanz hineinwirft und die Röhre dann mit Kupferoxyd völlig anfüllt. Im Uebrigen wird die Operation geleitet, wie oben beschrieben ist.

Fig. 3.



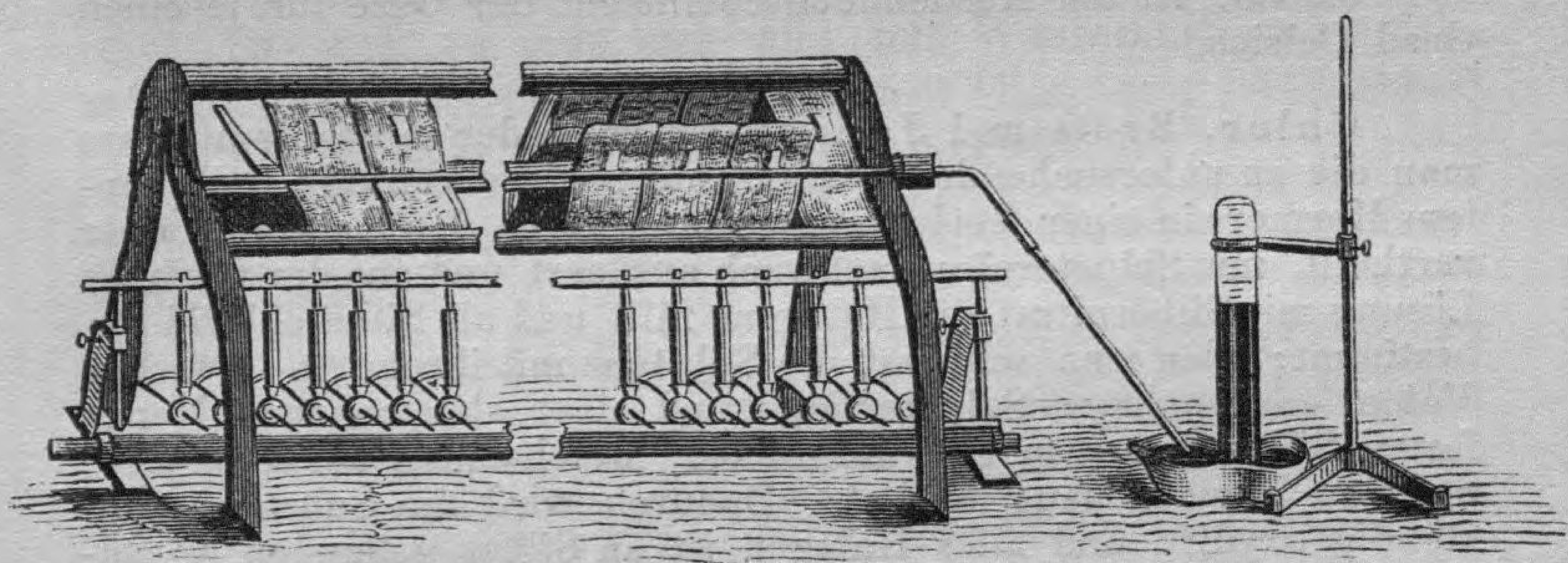
Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff- und Wasserstoff auch Stickstoff, so wird durch den Sauerstoff des Kupferoxyds ein Theil des Stickstoffs in Stickstoffoxyd NO übergeführt, welches von Kalilauge ebenso wie Kohlensäure absorbirt wird und daher die Bestimmung der Kohlensäure unmöglich machen würde, wenn das Stickstoffoxyd nicht wieder in Stickstoff übergeführt würde. Dies geschieht durch metallisches Kupfer. In der Rothgluth nämlich besitzt das Kupfer die Fähigkeit, dem Stickstoffoxyd den Sauerstoff zu entziehen.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen füllt man daher die Röhre nicht vollständig mit Kupferoxyd, sondern lässt etwa 10 cm freien Raum, schiebt alsdann eine vorher im Wasserstoffstrome ausgeglühte Kupferspirale hinein und leitet sonst die Operation wie gewöhnlich.

Wenn man eine Substanz zu verbrennen hat, welche Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor enthält, so darf man nicht mit Kupferoxyd glühen, sondern mit Bleichromat, und auch dann müssen die ersten drei oder vier Gasflammen des Ofens klein gehalten werden, damit die Röhre am vorderen Ende nicht zum vollen Glühen gelangt.

Bestimmung des Stickstoffs. In den meisten Fällen kann der Stickstoff einer organischen Substanz in Ammoniak übergeführt werden (ausgenommen sind alle Nitrokörper und einige aromatische Amide). Man glüht alsdann die Substanz in ähnlicher Weise, wie es bei der Verbrennung geschieht, mit Natronkalk (einem Gemenge gleicher Theile Natriumhydrat und Kalk) in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, lässt das entwickelte Ammoniak durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure absorbirt werden, und bestimmt das so gebildete Ammoniumchlorid in der Form von Ammoniumplatinchlorid $(NH_4Cl)_2PtCl_4$. Ist der Stickstoff dagegen als Nitrogruppe in der Substanz enthalten, so wird er in der Weise bestimmt, dass man die Substanz wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrennt, jedoch mit der Abweichung, dass man vor dem Einfüllen des Kupferoxyds eine 5 Cm lange Schicht reinen Natriumbicarbonats in die Röhre bringt, alsdann das Kupferoxyd und die zu untersuchende Substanz und schliesslich die Kupferspirale. An das vordere, offene

Fig. 4.



Ende der Röhre schliesst sich luftdicht befestigt ein Gasleitungsrohr an (Fig. 4) welches in einer Quecksilberwanne unter Quecksilber taucht und in eine graduirte mit Quecksilber gefüllte und umgestülpte Röhre hineinragt. Ueber das Quecksilber der graduirten Röhre bringt man eine Schicht Kalilauge. Man leitet die Operation so, dass man zuerst am hinteren Ende der Verbrennungsröhre beginnt, einen Theil des Natriumbicarbonats zum Glühen bringt (welches dadurch in Natriumcarbonat und freie Kohlensäure zersetzt wird) und zwar so lange glüht, bis alle atmosphärische Luft aus der Röhre verdrängt ist. Man erkennt dies daran, dass die aus dem Gasleitungsrohr aufsteigenden Blasen vollständig von Kalilauge absorbirt werden. Alsdann bringt man die Kupferspirale und das Kupferoxyd, allmählich nach hinten fortschreitend, zum vollen Glühen. Die entweichenden Gase werden nunmehr in der graduirten Röhre aufgefangen. Am Schlusse der Operation glüht man wieder das Natriumbicarbonat stärker,

bis alle Gasblasen von der Kalilauge absorbirt werden. Ueber dem Quecksilber befindet sich jetzt nur Stickstoffgas. Man stellt nach beendeter Verbrennung das graduirte Rohr in Wasser und bestimmt aus dem gefundenen Volum des Stickstoffs mit Berücksichtigung seiner Temperatur und der in ihm enthaltenen Feuchtigkeit sein Gewicht.

Die Formel für die Berechnung des Gewichtes des Stickstoffs aus dem gefundenen Volumen ist folgende:

$$P = \frac{0.001256 \times V \times (B - f).}{760 \times (1 + 0.00367\,t)}$$

P ist das zu berechnende Gewicht des Stickstoffs
V ist das gefundene Volumen in Cubikcentimetern
B ist der beobachtete Barometerstand
f ist die Tension des Wasserdampfes für die Temperatur *t*
t ist die Temperatur bei der Beobachtung
0.001256 ist das Gewicht eines ccm Stickstoff bei 0° C. und 760 mm Barometerstand
760 ist Normalbarometerstand
0.00367 ist der Ausdehnungscoëfficient der Gase für je einen Grad Celsius.

Chlor, Brom und Jod werden entweder so bestimmt, dass man die zu untersuchende Substanz mit reinem Aetzkalk (gebranntem Marmor) in einer Verbrennungsröhre glüht, den Kalk in Wasser vertheilt, mit Salpetersäure schwach ansäuert und aus der filtrirten Lösung mit Silbernitrat die Halogene fällt und als Silberchlorid etc. bestimmt; oder man schliesst die Substanz mit ihrem 20—30fachen Volum concentrirter Salpetersäure und einer abgewogenen Menge festen Silbernitrats in eine Röhre ein, welche man auf 100—200° mehrere Stunden lang erhitzt. Dadurch wird die Substanz vollständig oxydirt, und alles Halogen ist an Silber gebunden, in unlöslicher Form abgeschieden und zur Bestimmung geeignet.

Schwefel und Phosphor werden in der Weise bestimmt, dass man die zu untersuchende Substanz mit einem Gemenge von 4 Theilen Natriumcarbonat und 1 Theile Kaliumnitrat in einer Verbrennungsröhre glüht, wodurch die Schwefelverbindung zu Natriumsulfat und die Phosphorverbindung zu Natriumphosphat zersetzt wird. Die Schwefelsäure des Sulfats fällt man mit Bariumchlorid, die Phosphorsäure des Phosphats mit Magnesiumsulfat und Ammoniak. Oder man schliesst die Substanz mit ihrem 20—30-fachen Volumen concentrirter Salpetersäure ein und erhitzt sie auf 100—200°. Dadurch wird der Schwefel zu Schwefelsäure, der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, welche dann nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden.

☞ Andere Bestandtheile organischer Verbindungen werden nach Zerstörung der organischen Substanz nach den üblichen Methoden der analytischen Chemie bestimmt.

Ermittelung der Moleculargrösse einer organischen Substanz.

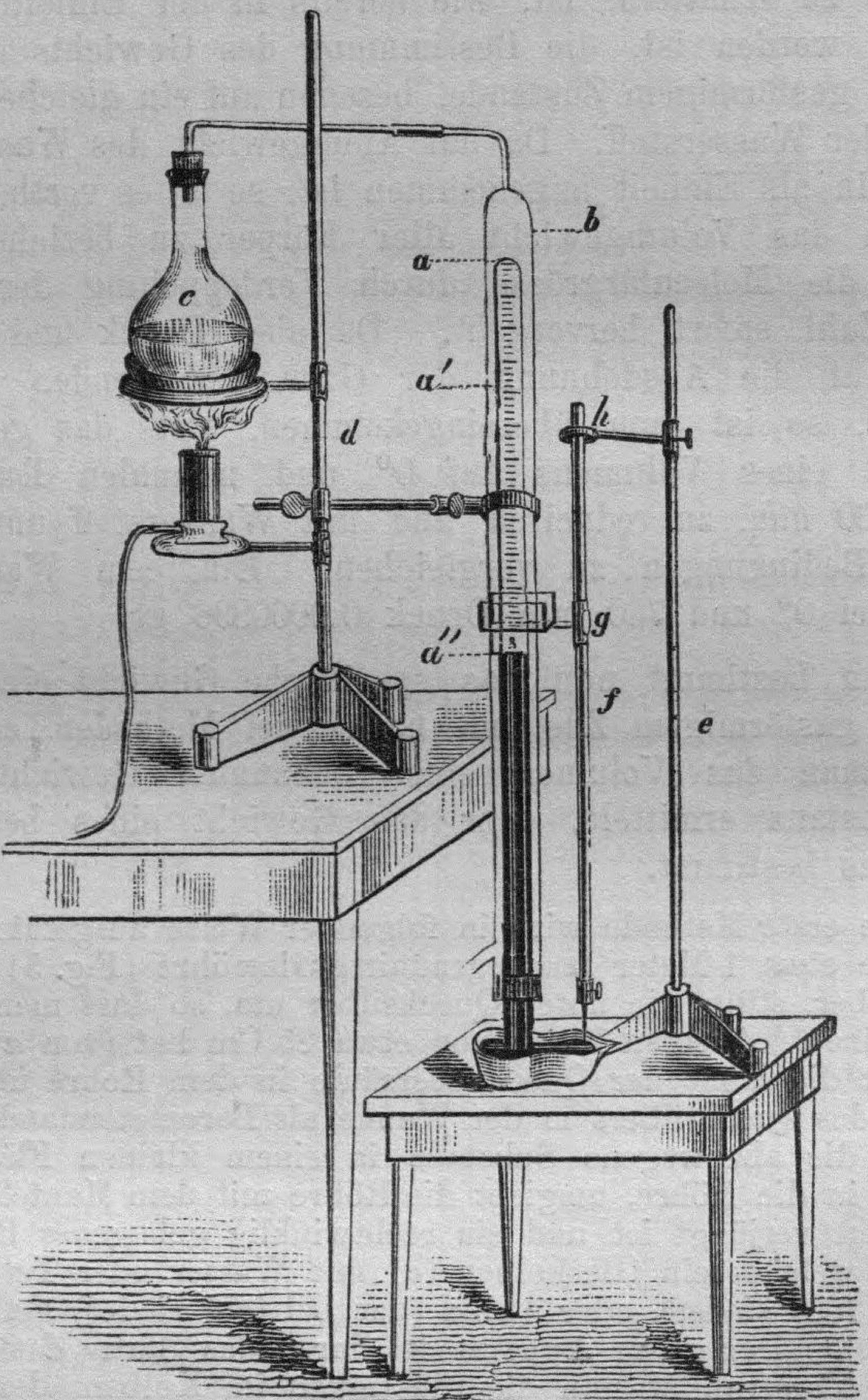
Die einfachste Methode, um die Moleculargrösse eines Körpers zu ermitteln, ist, wie bereits in der Einleitung ausgeführt worden ist, die Bestimmung des Gewichts des Körpers in gasförmigem Zustande, bezogen auf ein gleiches Volum Luft oder Wasserstoff. Da das Atomgewicht des Wasserstoffs allgemein als Einheit angenommen ist, so ist es vortheilhafter, auf ihn das Volumgewicht aller Körper zu beziehen, weil daraus die Moleculargrösse durch Verdoppelung der gefundenen Zahl sofort hervorgeht. Da aber Druck und Temperatur auf die Ausdehnung der Gase bedeutenden Einfluss ausüben, so ist man übereingekommen, stets das gefundene Gewicht eines Volumens auf 0^0 und normalen Luftdruck, d. h. 760 mm, zu reduciren und mit Wasserstoff unter denselben Bedingungen zu vergleichen. Ein ccm Wasserstoff wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 0.0000896 gr.

Man bestimmt nun das specifische Gewicht eines Körpers in gasförmigem Zustande nach zwei Methoden, entweder indem man das Volumen einer bekannten Gewichtsmenge der Substanz ermittelt, oder das Gewicht eines bekannten Volumens bestimmt.

Die erste Methode wird in folgender Weise ausgeführt: Man füllt eine etwa 1 Meter lange graduirte Glasröhre (Fig. 5) (*a*) mit Quecksilber, stülpt sie unter Quecksilber um, so dass man in der Röhre einen luftleeren Raum von etwa 25 Cm hat (von *a* bis *a'*), bestimmt die Höhe der Quecksilbersäule in dem Rohre über dem Spiegel des Quecksilbers in der Wanne als Barometerstand, bringt alsdann die abgewogene Substanz in einem kleinen Fläschchen (Fig. 6) in die Röhre, umgiebt die Röhre mit dem Mantel *b*, welcher oben verjüngt ist und ein rechtwinklig gebogenes Rohr besitzt, an welches ein Glaskolben (*c*) mit Wasser oder Terpentinöl (das bei 160^0 siedet), oder Anilin (das bei 185^0 siedet) gefüllt, befestigt ist. Der ganze Apparat ist durch das Stativ *d* stabil gemacht. Man erhitzt nun die Flüssigkeit im Kolben, der Dampf derselben steigt in die Umhüllungsröhre, umspült das innere Rohr und bringt es allmählich auf die ihm zugehörige Temperatur. Die Substanz im inneren Rohr vergast, drückt das Quecksilber herab und lässt dasselbe bald constant an irgend einem Punkte (*a''*) stehen. Dann ist die Operation beendet, man liest an der Röhre das Volumen ab, misst abermals die Höhe der Quecksilbersäule

über dem Niveau des Quecksilbers und reducirt das gefundene Volumen bei der Dampf-Temperatur (100 oder 160 oder 185°) und dem beobachteten Druck auf 0° Temperatur und 760 mm Druck.

Fig. 5.



Zur Messung der Höhe der Quecksilbersäule im Rohre *a* über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne bedient man sich des Messapparates (*f*), einer Messingstange, in welcher ein in Millimeter getheilter Eisenstab durch eine Schraube beweglich ist und in

eine Stahlspitze ausläuft. Die Messingstange hängt in einem cardanischen Gelenk am Stativ *e*.

Fig. 6.



Die Formel, nach welcher das spec. Gewicht des Dampfes (auf Wasserstoff bezogen) berechnet wird, ist folgende:

$$D = \frac{760 \times (273 + t') \times p}{V \times 273 \times 0.0000896 \times B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0.00018\,t} - \left(\frac{b'}{1 + 0.00018\,t} + \frac{b''}{1 + 0.00018\,t'} + s\right)$$

D ist das zu suchende spec. Gew.
t' ist die Temperatur des Dampfbades (100°, 160°, 185° etc.)
t ist die Temperatur des Zimmers
p ist das Gewicht der Substanz
V ist das beobachtete Volumen (in ccm)
b ist der augenblickliche Barometerstand
b' ist die Höhe der Quecksilbersäule, welche sich unterhalb des Dampfmantels befindet
b'' ist die Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels
$b' + b''$ ist die Höhe der Quecksilbersäule vom Niveau der Quecksilberwanne aus, nachdem das Quecksilber bei der Temp. t' einen constanten Punkt erreicht hat (a'' in unserer Figur).
s ist die Spannung der Quecksilberdämpfe bei der Temperatur des Dampfbades.

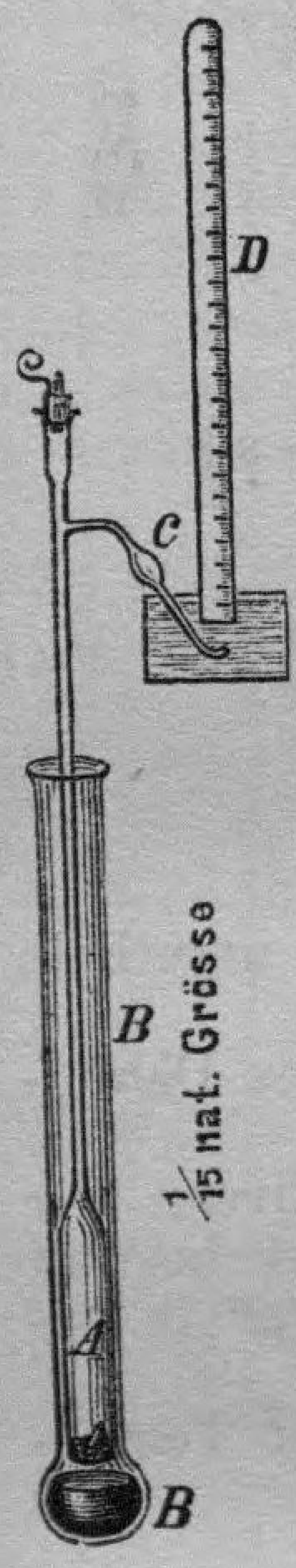
760 ist der Normalbarometerstand.
$273 + t'$ bedeutet die Ausdehnung der Gase mit steigender Temperatur.
0.0000896 ist das Gewicht eines ccm *H*.

$1 + 0.00018\,t$ bedeutet die Ausdehnung des flüssigen Quecksilbers für die Temperatur t (es dehnt sich nämlich bei der Temperaturerhöhung von 1° um 0.00018 seines Volumens aus).

Mit diesem Apparat kann man das Gasvolumgewicht aller Körper bestimmen, welche bis ca. 250° sieden. Für höher siedende Substanzen benutzt man folgenden Apparat (Fig. 7):

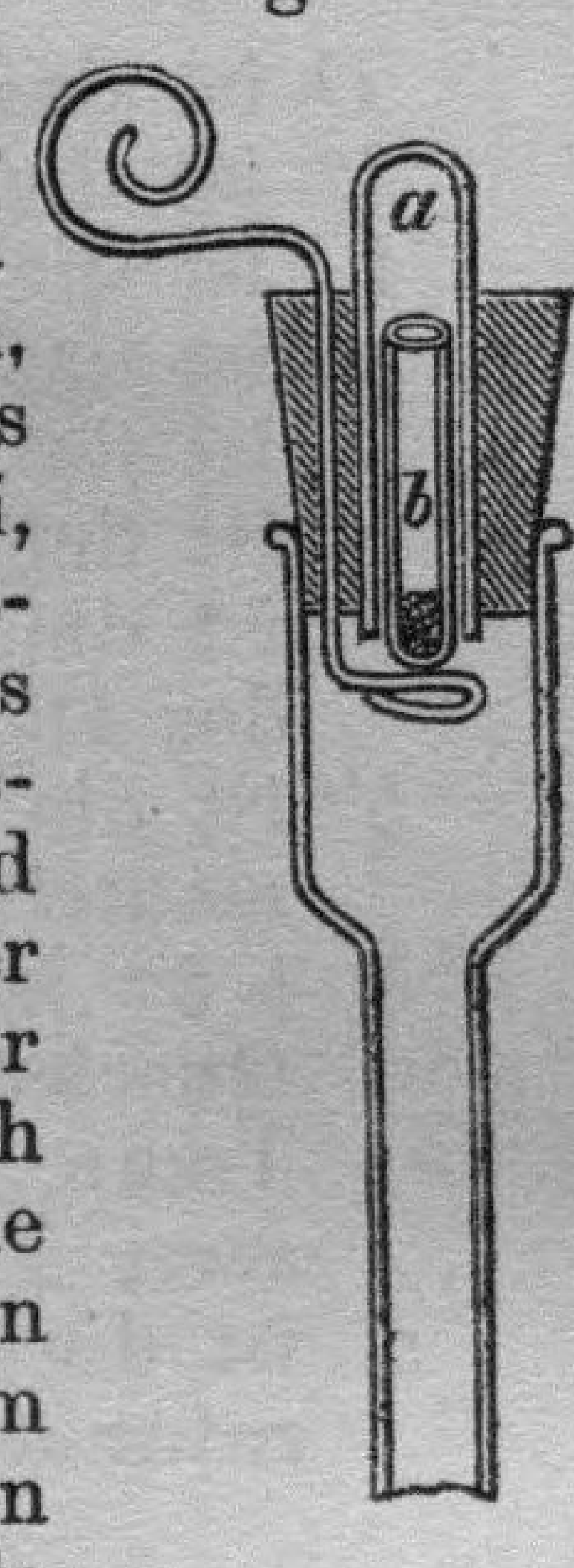
Ein cylindrisches Glasgefäss A von etwa 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein enges ca. 600 mm langes Glasrohr angeschmolzen ist, befindet sich in einem weiten, unten geschlossenen Rohr B, auf dessen Boden man irgend eine hochsiedende Substanz (z. B. Anilin Sdp. 185°, Diphenylamin Sdp. 310°, Schwefel Sdp. 425° etc.) bringt. Von dem an A sich anschliessenden engen Rohr, welches an seinem oberen Ende erweitert ist, geht dicht unterhalb dieser Erweiterung eine gebogene Seitenröhre C ab, welche in eine Wasserwanne taucht, so dass man eine genau

Fig. 7.



getheilte mit Wasser gefüllte Röhre D darüber stülpen kann. Der Apparat A, auf dessen Boden man vor Beginn des Versuchs etwas Asbest bringt, ist mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen (Fig. 8), durch dessen Bohrung ein kleines nur unten offenes Röhrchen *a*, von derselben Weite, wie die an *A* angeschmolzene Röhre, hindurchgeht. Zugleich ist durch den Stopfen ein gewundener Eisendraht gesteckt, wie aus der Figur ersichtlich ist. Vor Beginn des Versuchs wird in das Röhrchen *a* ein kleines, enges durch den Eisendraht festgehaltenes Gefäss *b* gebracht, in welchem sich die genau gewogene zu untersuchende Substanz befindet. Nun erhitzt man die Substanz in dem weiten Mantelrohr B zum Kochen, erwärmt dadurch allmählich das Gefäss A bis zur constanten Temperatur, wobei, so lange die Temperatur in A steigt, Luftblasen durch die Röhre C und durch das Wasser entweichen. Sobald die Temperatur constant geworden ist, d. h. sobald keine Luftblasen mehr aus dem Wasser emporsteigen, stülpt man die mit Wasser gefüllte Röhre D über C und lässt durch einen Druck auf den Eisendraht das kleine Gefäss *b* in A hineinfallen, während man selbstverständlich die Substanz in dem weiten Rohre B fortdauernd im Kochen erhält. Sobald die zu untersuchende Substanz in das heisse Gefäss A gelangt, verwandelt sie sich in kürzester Zeit in Dampf, der eine entsprechende Menge Luft verdrängt und durch Seitenrohr C in den Cylinder D eintreten lässt. Die Anzahl der Cubikcentimeter Luft, die in D eingetreten sind, entspricht der Raummenge Dampf aus der Substanz.

Fig. 8.



Die Formel, nach welcher man das spec. Gew. des Dampfes berechnet, ist:

$$D = \frac{760(1 + 0.003665\,t) \times p}{(B - w) \times V \times 0.0000896}$$

wo p = Gewicht der angewandten Substanz
t = Temperatur des Wassers
B = der auf 0^0 reducirte Barometerstand
w = Tension des Wasserdampfs bei t^0
V = das gemessene Luftvolumen ist.

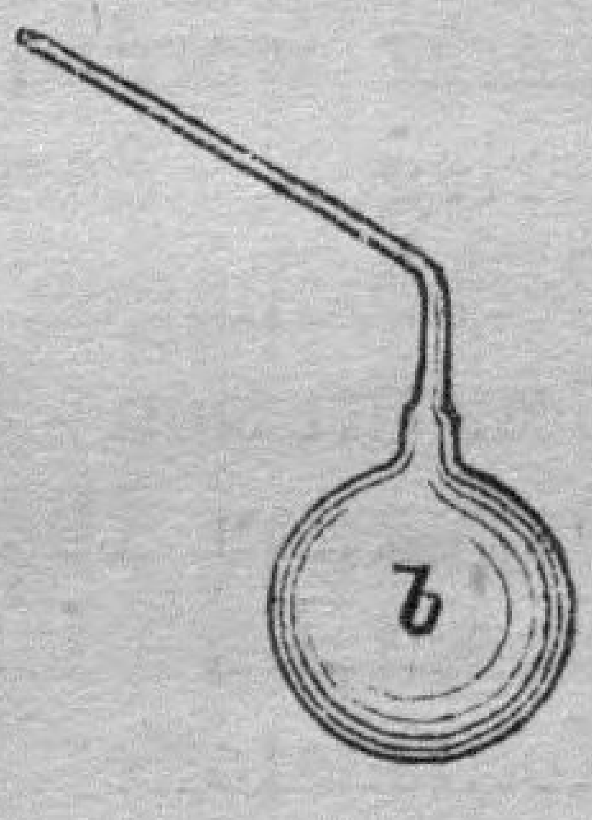
Wenn die zu untersuchende Substanz durch den Luftsauerstoff angegriffen wird, so füllt man den Apparat A vor Beginn des Versuchs mit reinem Stickstoff.

Diese Methode der Dampfdichtebestimmung kann sowohl für niedrig wie hochsiedende Substanzen angewendet werden, übertrifft

an Einfachheit die vorher beschriebene, ist aber nicht brauchbar für solche Substanzen, welche bei Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes sich zersetzen. Denn es ist stets nothwendig, dass die Temperatur des Gefässes A wenigstens 50° über dem Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz liegt. Für derartige Substanzen eignet sich vorzüglich der in Fig. 5 dargestellte Apparat, da man in ihm die Dampfdichte derselben 50—100° unterhalb deren Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck bestimmen kann.

Auf der zweiten Methode, Bestimmung des Gewichts eines bekannten Dampfvolums, beruht folgender, jetzt wenig mehr gebräuchlicher Apparat.

Fig. 9.



Ein kleiner etwa 200—300 ccm fassender und genau gewogener Glasballon (Fig. 9), welcher zu einer feinen und stumpf ansteigenden Spitze ausgezogen ist, wird mit etwa 5 Gramm der zu untersuchenden Substanz beschickt, dann in ein Oelbad oder ein Bad einer leicht schmelzbaren Metalllegirung gelegt (Fig. 10) und durch den Halter *c* (Fig. 11) fest niedergedrückt, das Bad alsdann zu irgend einer Temperatur, die wenigstens 20—30° über dem Siedepunkt der Substanz liegen und längere Zeit constant bleiben muss, erhitzt, so dass die Dämpfe der Substanz alle Luft aus dem Ballon treiben und ihn vollständig füllen. Darauf wird die aus dem Bade herausreichende

Fig. 10.

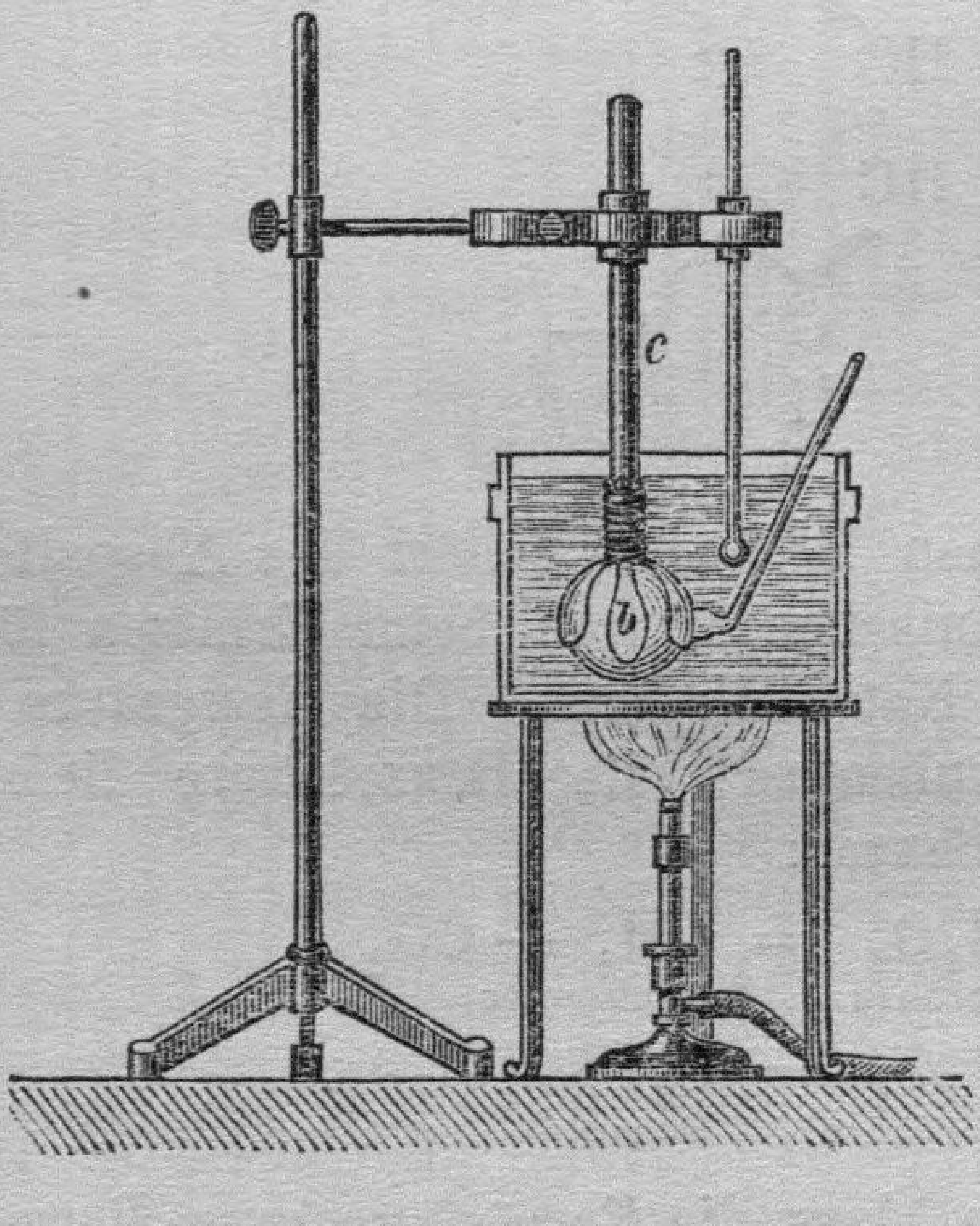
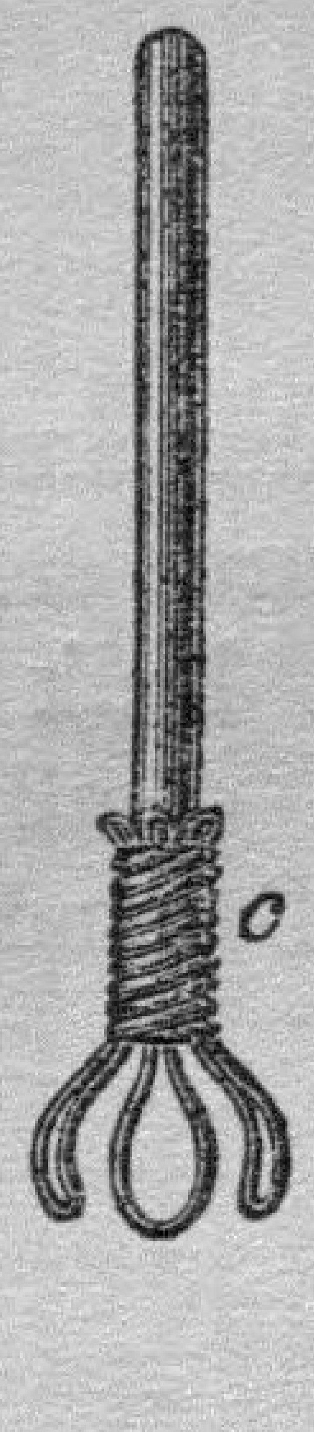


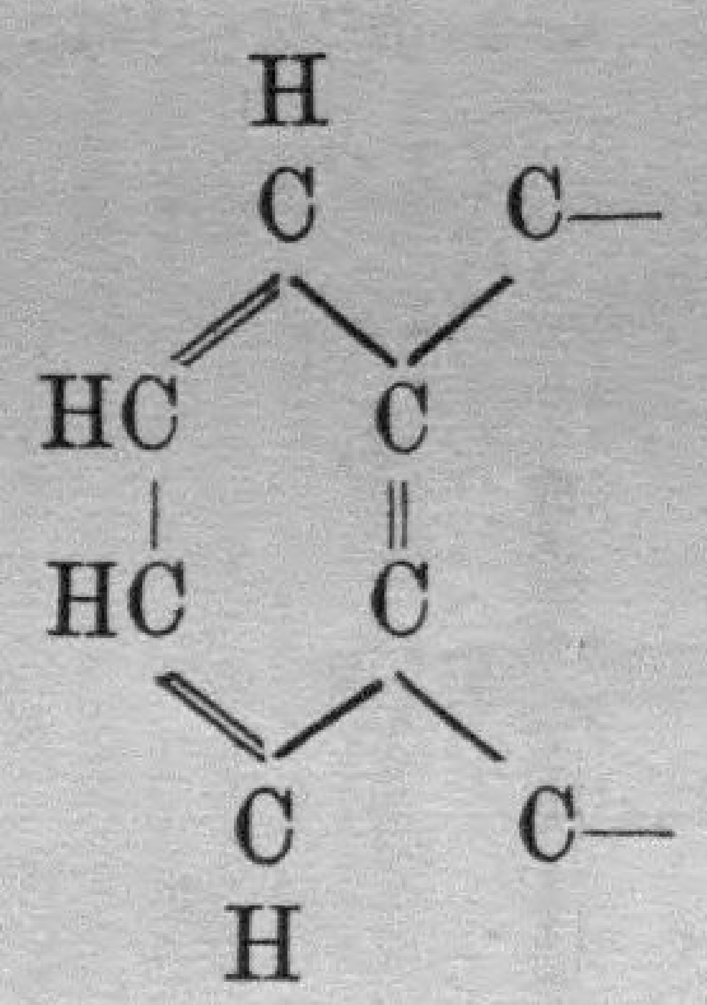
Fig. 11.



Spitze des Ballons zugeschmolzen, der Ballon aus dem Bade genommen, erkalten gelassen und gewogen. Nach dem Erkalten

öffnet man den Ballon unter Quecksilber, so dass in den luftleeren Raum das Quecksilber steigt, misst die Quantität des Quecksilbers, um den Raum des Ballons zu ermitteln, zieht von dem Gewichte des mit Luft gefüllten Ballons das nun bekannte Gewicht der in ihm enthaltenen Luft ab, um das Gewicht des Glases zu erhalten, und von dem Gewichte des mit der vergasten Substanz gefüllten Ballons das Gewicht des Glases und erhält so das Gewicht eines bekannten Volums Dampf bei bekannter Temperatur, das man auf 0° und 760 mm Druck reducirt.

Die analytische Methode zur Erkennung der Constitution eines Körpers besteht, wie oben bereits bemerkt worden ist, darin, denselben in einfachere Körper zu zerlegen, deren Constitution bekannt ist, oder denselben in Verbindungen von demselben Kohlenstoffgehalt aber bekannter Constitution überzuführen. Wenn z. B. Naphtalin bei der Oxydation Phtalsäure liefert, so ist damit erwiesen, dass im Naphtalin der Benzolring enthalten ist, ferner, dass zwei Kohlenstoffe des Benzolringes mit Kohlenwasserstoffresten statt mit H verbunden sind, dass das Naphtalin theilweise die Structur



besitzt.

Zu den analytischen Methoden gehört das Abspalten von Kohlensäure der organischen Säuren beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Natriumhydrat. Die Essigsäure liefert mit Kalk destillirt Grubengas, die Benzoësäure liefert bei gleicher Behandlung Benzol:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Grubengas}}{CH_4} + CO_2$$

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + CO_2.$$

Daraus folgt also, dass die Bezoësäure zum Benzol sich verhält wie Essigsäure zum Grubengas. Da nun die Essigsäure dadurch entstanden gedacht werden kann, dass ein

Atom Wasserstoff des Grubengases durch die Carboxylgruppe ersetzt worden ist, so kann auch die Benzoësäure vom Benzol in der Weise hergeleitet werden, dass ein H desselben durch die Carboxylgruppe vertreten ist, also

CH_4 Grubengas; $CH_3.CO_2H$ Essigsäure.
C_6H_6 Benzol; $C_6H_5.CO_2H$ Benzoësäure.

Auf diesem Wege hat man die Constitution vieler aromatischer Säuren ermittelt, so die der Catechusäure, $C_7H_6O_4$, welche durch Destillation für sich oder besser mit Kalk Brenzcatechin liefert. Das Brenzcatechin hat aber die Constitution $C_6H_4(OH)_2$, es muss also die Catechusäure die Constitution $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\CO_2H\end{cases}$ haben. Die Gallussäure hat die Zusammensetzung $C_7H_6O_5$, aus ihr entsteht unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ oder $C_6H_3(OH)_3$, folglich hat die Gallussäure die Constitution $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases}$.

Diese Methode der Kohlensäureabspaltung giebt aber auch die Mittel an die Hand, neue Körper darzustellen. So sind alle Substanzen, welche Pyro- und Brenz- beginnen, schon durch ihren Namen als durch Kohlensäureabspaltung aus anderen Körpern entstanden charakterisirt, z. B. Pyroschleimsäure, Pyromellithsäure, Brenztraubensäure, Brenzcatechin etc.

Eine weitere analytische Methode besteht in der Oxydation, welche bei vielen Stoffen einen Rückschluss auf die Constitution derselben gestattet. So erkennt man bei den Alkoholen durch die Oxydation, ob sie primär, secundär oder tertiär sind. Die primären Alkohole verwandeln sich bekanntlich dadurch in Aldehyde und Säuren derselben Kohlenstoffreihe, die secundären in Ketone, und die tertiären zerfallen in Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt.

In gleicher Weise kann die Constitution der Ketone durch Oxydation häufig ermittelt werden. Wie oben (S. 116) ausgeführt worden ist, zerfallen die Ketone dabei in Säuren niederer Ordnung, und zwar bleibt die CO-Gruppe fast stets bei dem kleineren Kohlenwasserstoffrest. So liefert das Methylbutylketon, $CH_3{-}CO{-}C_4H_9$, bei der Oxydation Essigsäure und Buttersäure:

$$\underset{\text{Methylbutylketon}}{CH_3{}^-CO^-C_4H_9} + 3O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{}^-COOH} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2},$$

dagegen liefert das mit demselben isomere Aethylpropylketon nur Propionsäure:

$$\underset{\text{Aethylpropylketon}}{C_2H_5{}^-CO^-C_3H_7} + 3O = C_2H_5COOH + \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2}.$$

Endlich werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche dem Benzol homolog sind, also Seitenketten besitzen, meist leicht oxydirt, und zwar wird stets die gesammte Seitenkette in Carboxyl verwandelt, d. h. es bleibt nur das mit dem Benzolkern in directer Bindung befindliche Kohlenstoffatom und nimmt drei Hydroxyle, also O(OH) auf, während die in indirecter Bindung im Molecül befindlichen Kohlenstoffatome abgespalten und ihrerseits zu Säuren der Fettreihe oxydirt werden (vergl. S. 231):

$$\underset{\text{Toluol}}{C_6H_5 . CH_3} + 3O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 . CO_2H} + H_2O$$

$$\underset{\text{Aethylbenzol}}{C_6H_5 . CH_2 . CH_3} + 6O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 . CO_2H} + CO_2 + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Propylbenzol}}{C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_3} + 5O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5 . CO_2H} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3 . CO_2H} + H_2O.$$

Es liefern demnach alle Homologen des Benzols, welche nur eine Seitenkette besitzen, Benzoësäure. Ebenso werden alle Homologen des Benzols, welche zwei Seitenketten besitzen, zu Dicarbonsäuren des Benzols, zu einer der drei Phtalsäuren oxydirt, z. B.:

$$\underset{\text{Dimethylbenzol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}} + 6O = \underset{\text{Phtalsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Methyläthylbenzol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2CH_3\end{cases}} + 9O = \underset{\text{Phtalsäure}}{C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}} + CO_2 + 3H_2O$$

$$\underset{\text{Diäthylbenzol}}{C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}} + 12O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + 2CO_2 + 4H_2O.$$

Wir können daher aus den Oxydationsproducten auf die Anzahl der Seitenketten und deren Natur einen sicheren Schluss ziehen.

Endlich gelingt es häufig auf dem entgegengesetzten Wege, dem der Reduction, die Constitution einer Substanz zu erschliessen. Durch Reduction werden die Sulfonsäuren

von den ihnen isomeren primären Schwefligsäureäthern unterschieden. Die ersteren liefern durch nascirenden Wasserstoff Mercaptane, die letzteren Alkohole (neben Schwefelwasserstoff):

$$\underset{\text{Methylsulfonsäure}}{CH_3 . SO_2OH} + 6H = \underset{\text{Methylmercaptan}}{CH_3SH} + 3H_2O$$

$$\underset{\text{Methylschweflige Säure}}{CH_3 . OSOOH} + 6H = \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH} + 2H_2O + H_2S.$$

In gleicher Weise werden durch Reduction die Nitroverbindungen von den ihnen isomeren Salpetrigsäureäthern unterschieden. Die ersteren geben Amidoverbindungen, die letzteren Alkohole:

$$\underset{\text{Nitromethan}}{CH_3NO_2} + 6H = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3NH_2} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Salpetrigsäure-Methyläther}}{CH_3 . O . NO} + 6H = \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH} + NH_3 + H_2O.$$

Weitere allgemeine Methoden für die Erkennung der Constitution eines Körpers auf analytischem Wege giebt es nicht, doch sind sehr viele Stoffe durch Verwandeln in einfachere oder in solche von bekannter Constitution in ihrem inneren Bau aufgeklärt worden. Wir erinnern hier nur an die Harnsäure (S. 166), an Kreatin (S. 173), an die Glycoside (S. 324 u. f.), an die Flechtenstoffe (S. 328) u. s. f.

Die synthetische Methode zur Erforschung der Molecularstructur besteht darin, aus einfacheren Verbindungen, deren Constitution bekannt ist, schrittweise die complicirteren aufzubauen, so dass man die Reactionen genau verfolgen und die Constitution der aufgebauten Körper erkennen kann.

Eine besondere Gattung der Synthese ist die Darstellung organischer Körper aus den Elementen, welche wir hier vorausschicken wollen.

Leitet man den Dampf des leicht sublimirbaren Ammoniumcarbonats über geschmolzenes Kalium, so erhält man Cyankalium. Das Cyankalium wird durch oxydirende Agentien (Mennige Pb_3O_4) in cyansaures Kalium übergeführt. Das cyansaure Kalium endlich giebt mit Ammoniumsulfatlösung gekocht Harnstoff. Es bildet sich nämlich zuerst

cyansaures Ammonium, welches durch Umlagerung der Atome in Harnstoff übergeht:

$$2KCON + (NH_4)_2SO_4 = K_2SO_4 + 2NH_4 . CON$$

$$NH_4 . CON = CO<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \text{ Harnstoff.}$$

Leitet man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff gemeinschaftlich über glühendes Kupfer, so erhält man Grubengas:

$$2H_2S + CS_2 + 4Cu_2 = 4Cu_2S + CH_4.$$

Aus dem Grubengas kann man durch Einwirkung von Chlor das Methylchlorid, CH_3Cl, erhalten, und aus diesem sowohl alle Derivate des Methyls darstellen als auch Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt bereiten.

Endlich kann man aus Kohlenstoff und Wasserstoff direct Acetylen (S. 78) erhalten, wenn man nämlich zwischen Kohlepolen in Wasserstoffgas den elektrischen Funken anhaltend durchschlagen lässt. Aus Acetylen, C_2H_2, lässt sich durch nascirenden Wasserstoff Aethylen, C_2H_4, und Aethan, C_2H_6, darstellen, aus welchen wiederum die Glieder der C_2-Reihe hergestellt werden können. Ferner erhält man, wenn man Acetylen durch eine glühende Röhre leitet, Benzol,

$$3C_2H_2 = C_6H_6,$$

aus welchem eine grosse Anzahl aromatischer Stoffe dargestellt werden kann.

Im weitesten Sinne versteht man unter Synthese jede künstliche Darstellung einer organischen Verbindung aus einer anderen. Wir werden später Gelegenheit haben, bei Besprechung der Wirkung einzelner Reagentien die Methoden derselben zu erwähnen. Im engeren Sinne versteht man jedoch unter Synthese nur die Aneinanderfügung der Reste von Kohlenstoffverbindungen durch Bindung des Kohlenstoffs an Kohlenstoff. So ist also die Darstellung eines Aethers kein synthetischer Process im engeren Sinne, weil hier der Sauerstoff die Bindung der beiden Reste veranlasst:

$$CH_3OH + CH_3OH = CH_3{}^-O^-CH_3 + H_2O.$$

Dagegen ist die Darstellung des Cyanmethyls aus Jodmethyl eine Synthese:

$$CH_3J + CNK = CH_3{}^-CN + KJ.$$

Methoden zur Erzeugung von kohlenstoffreicheren Verbindungen aus kohlenstoffärmeren sind vorzüglich folgende:

1. Die Natriumverbindung einer organischen Substanz wird durch die Halogenverbindung (Chlorid, Bromid, Jodid) einer anderen in der Weise zersetzt, dass sich Natriumchlorid etc. bildet, und die beiden Reste sich aneinander fügen:

$$CH_3Na + CH_3Br = \underset{\text{Aethan}}{CH_3{-}CH_3} + NaBr$$

$$C_2H_5Na + CH_3Br = \underset{\text{Propan}}{C_2H_5{-}CH_3} + NaBr.$$

Nach dieser Methode ist eine sehr grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen dargestellt worden.

Lässt man nämlich Natrium auf die Aether mancher Fettsäuren, z. B. der Essigsäure, ferner auf die Aether der Malonsäure und einiger anderen Säuren einwirken, so wird Wasserstoff verdrängt und eine Natriumverbindung gebildet, bei welcher das Natrium am Kohlenstoff haftet. Diese Verbindung liefert mit dem Bromid oder Jodid eines Kohlenwasserstoffrestes den zusammengesetzten Aether einer kohlenstoffreicheren Säure:

$$2CH_3CO_2C_2H_5 + 2Na = \underset{\text{Natriumacetessigäther}}{CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5} + C_2H_5ONa + H_2$$

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + C_2H_5Br = NaBr + \underset{\text{Aethylacetessigäther.}}{CH_3.CO.\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}H.CO_2C_2H_5}$$

Durch Kalilauge wird der Aethylacetessigäther nicht nur verseift, sondern auch nach zwei Richtungen gespalten. Einerseits bildet sich Essigsäure und eine zweite Säure, andererseits Kohlensäure und ein Keton:

$$1)\quad CH_3.CO.\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}H.CO_2C_2H_5 + 2KHO$$

$$= CH_3.CO_2K + \underset{\text{butters. Kalium}}{C_2H_5.CH_2.CO_2K} + C_2H_5OH.$$

$$2)\quad CH_3.CO.\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}H.CO_2C_2H_5 + KHO$$

$$= \underset{\text{Methylpropylketon}}{CH_3.CO.CH_2.C_2H_5} + CO_2 + C_2H_5OH.$$

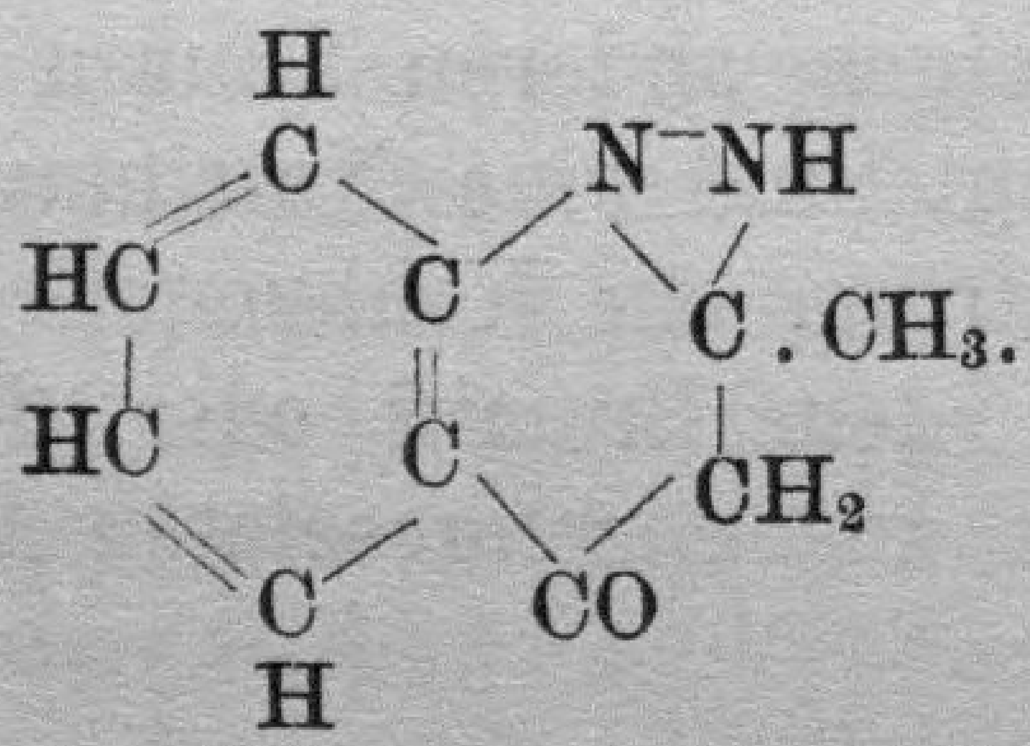
Statt Bromäthyl kann man jedes andere Chlorid, Bromid, Jodid irgend eines Kohlenwasserstoffs, ebenso Säurechloride

und endlich die gechlorten Säureäther, z. B. Monochloressigsäureäther wählen, und kann demnach eine fast unabsehbare Reihe von Säuren und Ketonen dadurch erhalten.

Mit Hilfe des Acetessigäthers sind ferner in neuerer Zeit eine grosse Zahl neuer Körperklassen synthetisch dargestellt worden. Wie nämlich der Natriumacetessigäther mit Chlor-, Brom- und Jodverbindungen reagirt und zur Entstehung der verschiedenartigsten Säuren (oder zunächst deren Aether) Veranlassung giebt, so reagirt der Acetessigäther selbst auf eine grosse Anzahl von Amidoverbindungen unter Wasser- und Alkoholabspaltung und veranlasst die Entstehung vieler stickstoffhaltiger Verbindungen mit meist ringförmiger Bindung. So vereinigen sich die Hydrazine mit Acetessigäther zu den sog. Chinizinen, z. B. Phenylhydrazin $C_6H_5NH . NH_2$

$$C_6H_5N_2H_3 + C_6H_{10}O_3 = C_{10}H_{10}N_2O + H_2O + C_2H_6O.$$

Die Constitution des so entstandenen Methyloxychinizin ist wahrscheinlich



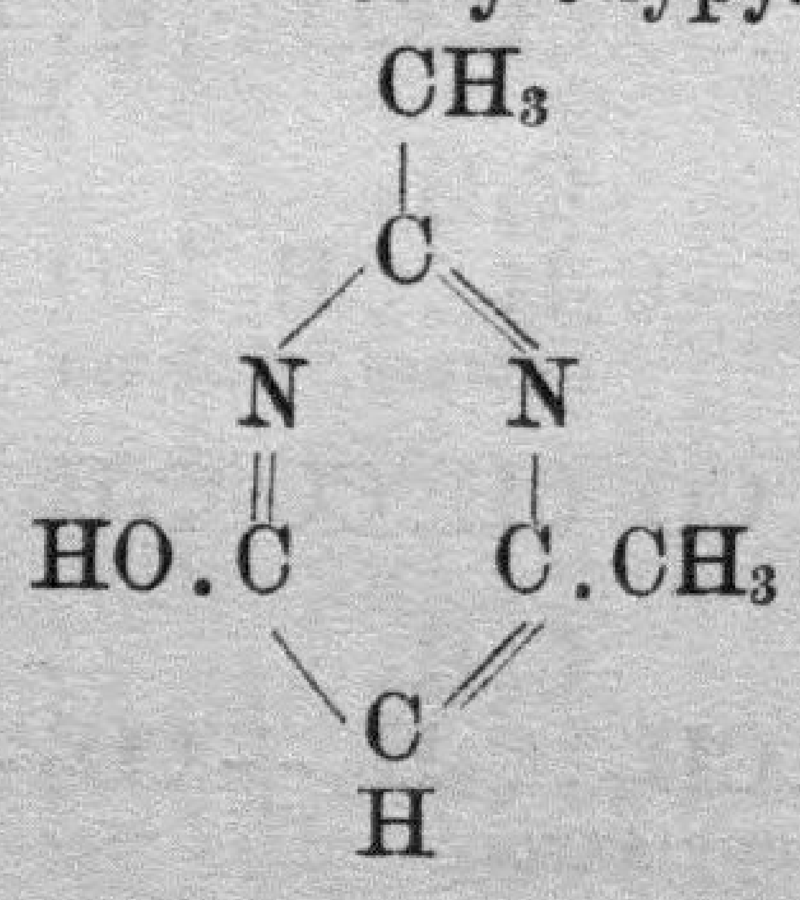
Anilin und seine Homologen vereinigen sich mit Acetessigäther zu Chinolinderivaten, z. B.:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_{10}O_3 = \underset{\text{Oxychinaldin}}{C_{10}H_9NO} + H_2O + C_2H_6O.$$

Die Amidine vereinigen sich mit Acetessigäther zu den sog. Pyrimidinen, so giebt z. B. Acetamidin das Dimethyloxypyrimidin:

$$CH_3 . C\lt\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + C_6H_{10}O_3 = C_6H_8N_2O + H_2O + C_2H_6O.$$

Die Constitution des Dimethyloxypyrimidins ist



In sehr vielen Fällen ist es gar nicht nöthig, die Natriumverbindung darzustellen, sondern es genügt, zwei Chlo-

ride, Bromide oder Jodide mit Natrium zu behandeln, um ihnen das Halogen zu entziehen und die Reste an einander zu fügen:

$$CH_3J + CH_3J + Na_2 = CH_3{-}CH_3 + 2NaJ$$
Aethan

$$CH_3J + C_2H_5Br + Na_2 = CH_3 . C_2H_5 + NaBr + NaJ$$
Propan

$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5 . CH_3 + NaBr + NaJ$$
Methylbenzol

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + Na_2 = C_6H_5 . C_2H_5 + 2 NaBr$$
Aethylbenzol

$$C_6H_5Br + C_6H_5Br + Na_2 = C_6H_5 . C_6H_5 + 2 NaBr.$$
Diphenyl

Nach der letzteren Methode sind namentlich viele Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe dargestellt worden.

2. Leitet man Kohlensäure durch die Natriumverbindung eines Kohlenwasserstoffs, so wird die Carbonsäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe gebildet:

$$CH_3Na + CO_2 = CH_3{-}CO_2Na.$$
Essigsaures Natrium

So entsteht beim Ueberleiten von Kohlensäure über die Natriumverbindung eines Phenols die entsprechende Säure der nächst höheren Kohlenstoffreihe, z. B.:

$$2 C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{cases} ONa \\ CO_2Na \end{cases} + C_6H_5OH.$$
Phenolnatrium — salicyls. Natr.

Dieser Reaction analog ist die Entstehung des entsprechenden Aldehyds der höheren Kohlenstoffreihe, wenn die alkalische Lösung eines Phenols mit Chloroform digerirt wird (das Chloroform wirkt dann als Ameisensäure *in statu nascente*):

$$C_6H_5ONa + CHCl_3 + 3 NaHO$$
$$= C_6H_4(ONa) . CHO + 3NaCl + 2H_2O.$$
Salicylaldehyd-Natrium

Auch hier genügt es zuweilen, Kohlensäure durch das Bromid oder Jodid des Kohlenwasserstoffs bei Gegenwart von Natrium zu leiten:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5 . CO_2Na + NaBr.$$
Benzoësaures Natrium

3. Die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettkörper oder die Sulfonsäureverbindungen der Kohlenwasser-

stoffe der aromatischen Körper geben mit Cyankalium destillirt die Cyanide der Kohlenwasserstoffe, wobei ebenfalls Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist. Aus diesen Cyaniden kann man durch Kochen mit Kaliumhydrat die Säure darstellen, indem das CN in COOH sich umsetzt:

$$CH_3J + KCN = CH_3{-}CN + KJ.$$

$$CH_3{-}CN + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{-}CO_2H} + NH_3.$$

$$\underset{\text{Aethylenbromid}}{\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array}} + 2KCN = \underset{\text{Aethylencyanid}}{\begin{array}{l} CH_2{-}CN \\ | \\ CH_2{-}CN \end{array}} + 2KBr.$$

$$\underset{\text{Aethylencyanid}}{\begin{array}{l} CH_2{-}CN \\ | \\ CH_2{-}CN \end{array}} + 4H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{array}{l} CH_2{-}CO_2H \\ | \\ CH_2{-}CO_2H \end{array}} + 2NH_3.$$

4. Ferner wirken die Zinkverbindungen der Kohlenwasserstoffe auf Chlor- etc. Verbindungen analog den Natriumverbindungen ein;

$$\underset{\text{Phosgen}}{COCl_2} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{Zn{<}\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}} = ZnCl_2 + \underset{\text{Aceton}}{CO{<}\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}},$$

oder

$$\underset{\text{Phosgen}}{2COCl_2} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{Zn(CH_3)_2} = ZnCl_2 + \underset{\text{Chloracetyl}}{2COCl{-}CH_3}$$

ferner

a) $CH_3 . COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3 . C{\lt}\begin{array}{l} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{array}$

b) $CH_3 . C{\lt}\begin{array}{l} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{array} + Zn(CH_3)_2 = CH_3 . C{\lt}\begin{array}{l} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} + ZnCH_3Cl$

c) $CH_3 . C{\lt}\begin{array}{l} OZnCH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} + 2H_2O = \underset{\text{Trimethylcarbinol}}{CH_3 . C(OH){<}\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}} + Zn(OH)_2 + CH_4.$

5. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vereinigen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit den von Alkoholen sich ableitenden Chloriden unter Salzsäureentwickelung zu neuen Kohlenwasserstoffen, z. B.:

$$C_6H_6 + CH_3Cl = HCl + C_6H_5 . CH_3$$

$$C_6H_6 + 2CH_3Cl = 2HCl + C_6H_4 . (CH_3)_2$$

$$C_6H_6 + 3CH_3Cl = 3HCl + C_6H_3(CH_3)_3 \text{ etc.}$$

6. Ferner vereinigen sich die aromatischen Verbindungen mit den Aldehyden bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure zu kohlenstoffreicheren Substanzen:

$$2\,C_6H_6 + CH_3 . CHO = H_2O + \underset{\text{Diphenyläthan}}{CH_3 . CH(C_6H_5)_2} \text{ etc.}$$

7. Endlich wollen wir noch erwähnen, dass die Salze der organischen Säuren (am geeignetsten sind die Kalksalze) für sich oder mit einem Salz einer anderen organischen Säure der trockenen Destillation unterworfen, die stets kohlenstoffreicheren Ketone liefern:

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{2\,CH_3CO_2Na} = \underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2CO} + Na_2CO_3.$$

$$\underset{\substack{\text{Essigsaures}\\\text{Natrium}}}{CH_3{-}CO_2Na} + \underset{\substack{\text{Propionsaures}\\\text{Natrium}}}{C_2H_5{-}CO_2Na} = \underset{\substack{\text{Methyl-Aethyl-}\\\text{keton}}}{{}^{CH_3}_{C_2H_5}\!>\!CO} + Na_2CO_3.$$

Als besondere Art synthetischer Reaction wollen wir hier noch die sogenannte Condensation erwähnen, welche darin besteht, dass zwei oder mehrere Molecüle einer oder zweier verschiedener Substanzen sich durch Kohlenstoffbindung an einander schieben, indem sie gleichzeitig Wasser abscheiden. Es sind namentlich die Aldehyde und Ketone, welche dieses eigenthümliche Verhalten zeigen.

Aldehyd, C_2H_4O, mit schwach wasserentziehenden Substanzen, z. B. Salzsäure, behandelt, geht in

Crotonaldehyd, C_4H_6O, über:

$$2\,C_2H_4O = C_4H_6O = CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO + H_2O.$$

Bittermandelöl (Benzaldehyd), $C_6H_5 . CHO$, und Aldehyd geben in entsprechender Weise Zimmtaldehyd, C_9H_8O

$$C_7H_6O + C_2H_4O = C_9H_8O = C_6H_5 . CH{=}CH{-}CHO + H_2O.$$

Hierhin gehört auch die Entstehung von Collidin, $C_8H_{11}N$, aus Aethylidenchlorid, $CH_3{-}CHCl_2$, und Ammoniak, nur dass hier die nascirende Salzsäure Ammoniak entziehend wirkt:

$$4\,CH_3{-}CHCl_2 + 4\,NH_3 = \underset{\text{Hypothetischer Körper}}{4\,CH_3 . CHNH} + 8\,HCl.$$

$$4\,CH_3{-}CH . NH = \underset{\text{Collidin}}{C_8H_{11}N} + 3\,NH_3.$$

Aceton giebt mit Chlorwasserstoffsäure die Condensationsproducte Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, und Phoron, $C_9H_{14}O$:

$$2C_3H_6O = C_6H_{10}O + H_2O.$$
Aceton Mesityloxyd

$$C_3H_6O + C_6H_{10}O = C_9H_{14}O + H_2O.$$
Aceton Mesityloxyd Phoron

Aus dem Phoron wird durch Wasserentziehung kein weiteres Condensationsproduct, sondern der Kohlenwasserstoff, C_9H_{12}, Mesitylen (S. 113) erhalten, dagegen können zwei Mol. Mesityloxyd durch Condensation die Verbindung $C_{12}H_{18}O$, Xyliton, liefern:

$$C_6H_{10}O + C_6H_{10}O = C_{12}H_{18}O + H_2O.$$

Aber auch Aldehyde und Ketone können zusammen unter Wasserabspaltung sich condensiren, z. B.:

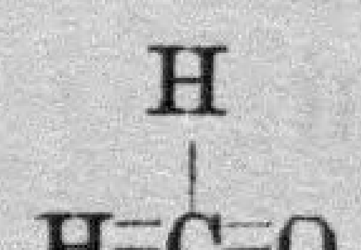
$$C_6H_5 . CHO + CH_3 . CO . CH_3 = C_6H_5 . CH{=}CH . CO . CH_3 + H_2O.$$
Benzaldehyd Aceton Benzylidenaceton

Hierher gehören ferner: die Bildung der Rosolsäuren bei der Oxydation eines Gemenges von Phenol und Salicylaldehyd, der Rosaniline bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Toluidin, ferner der Phtaleïne (S. 259) durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole bei hoher Temperatur oder bei Gegenwart von Schwefelsäure.

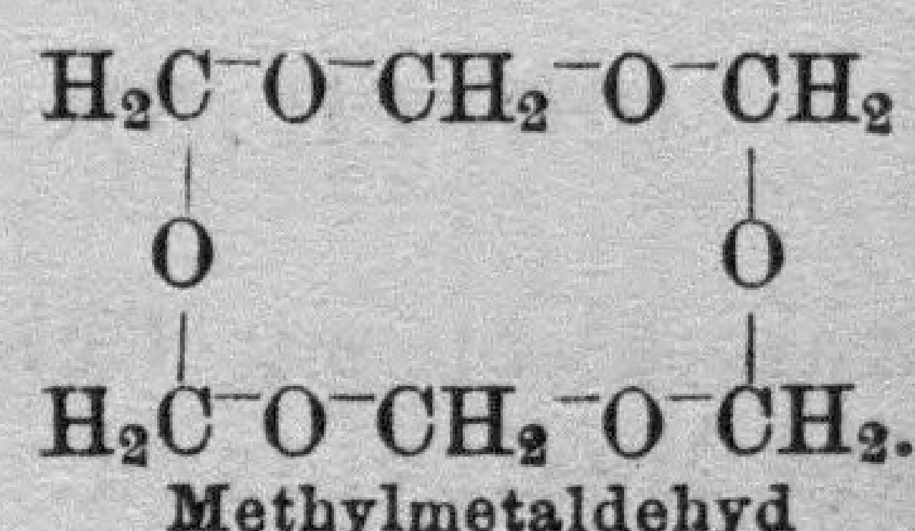
Keine eigentliche synthetische Reaction, jedoch neben der Condensation zu erwähnen, ist die sogen. Polymerisation. Sie besteht darin, dass gewöhnlich drei Molecüle eines einfach constituirten organischen Körpers zu einem Molecül zusammentreten. Wenn nämlich ein Körper an einem Kohlenstoff ein zwei- oder dreiwerthiges Element mit mehr als einer Affinität gebunden enthält, so kann dieses mehrwerthige Element sich bis zur einfachen Bindung loslösen, und da diese Loslösung in mehreren Molecülen zu gleicher Zeit geschieht, so können die so mit freien Affinitäten begabten Molecüle sich an einander schieben und zu einem Molecüle vereinigen.

Es sind dies namentlich die Aldehyde und die Cyansäure, CONH, mit ihren Verbindungen, endlich die Cyanide, welche Polymerisationsproducte liefern.

Methylaldehyd, CH_2O (S. 30) geht in Methylmetaldehyd ($C_6H_{12}O_6$?) über, dessen Constitution vielleicht folgende ist:


Methylaldehyd

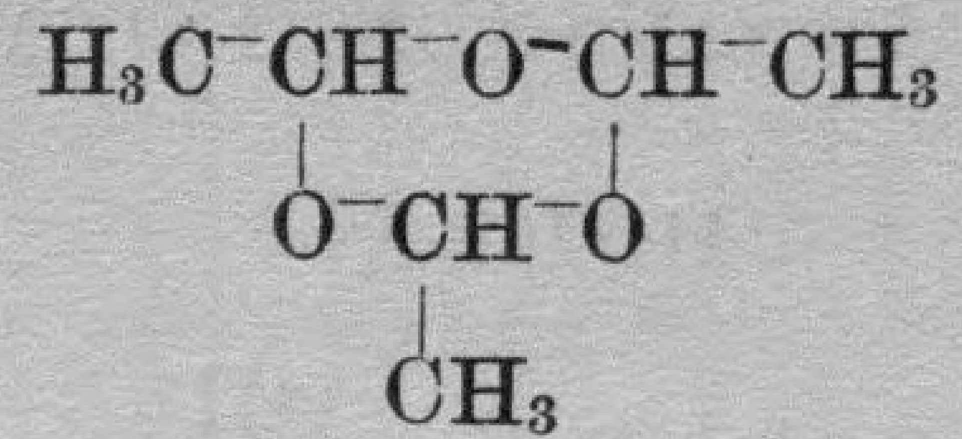
giebt


Methylmetaldehyd

Aethylaldehyd geht in den trimolecularen Paraldehyd und wahrscheinlich hexamolecularen Metaldehyd über. Die Constitution des Metaldehyds ist dieselbe wie die des Methylmetaldehyds, nur dass in je einem CH_2 desselben ein H durch CH_3 ersetzt ist. Die Constitution des Paraldehyds ist folgende:

$CH_3{-}CHO$ giebt

Aldehyd

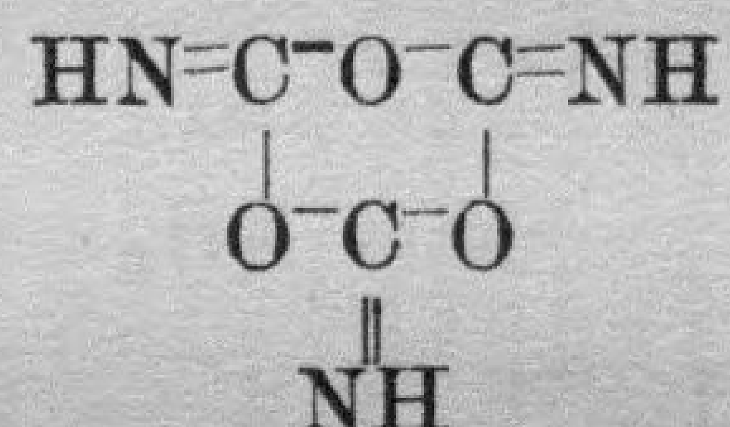


Paraldehyd.

Die Cyansäure geht in die trimoleculare Cyanursäure über:

CONH giebt

Cyensäure

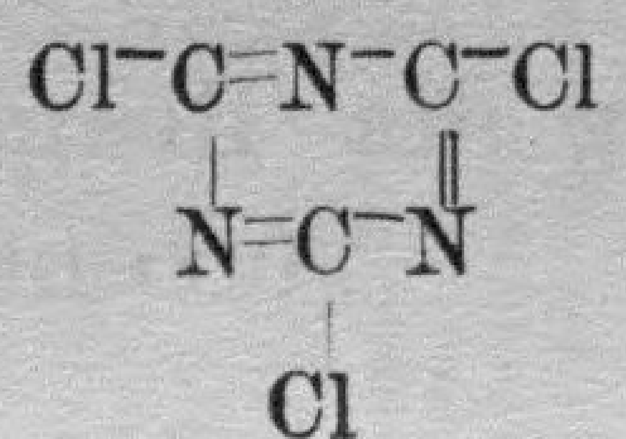


Cyanursäure.

Das flüssige Chlorcyan geht in das feste Chlorcyan über:

$C\equiv NCl$ giebt

Chlorcyan (flüssig)



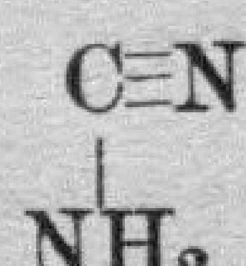
festes Chlorcyan

Das Cyanamid polymerisirt sich wahrscheinlich zu zwei Molecülen, zu Dicyanamid:

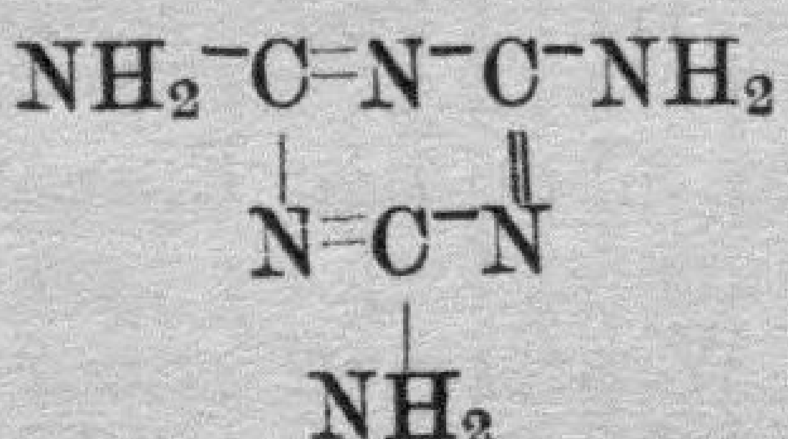
$$N\equiv C{-}NH_2 \quad \text{giebt} \quad HN{=}C{<}^{NH}_{NH}{>}C{=}NH.$$

Dicyanamid

und zu drei Molecülen, Melamin, $C_3H_6N_6$,

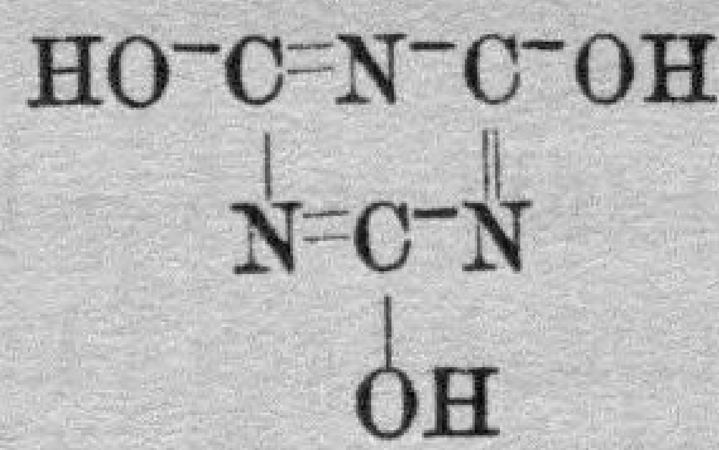


Cyanamid



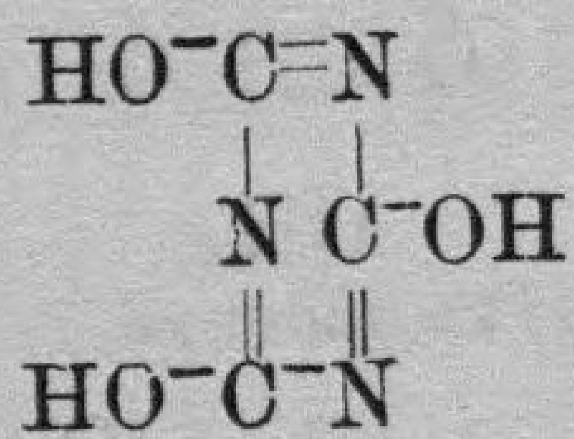
Melamin.

Analog der Constitution des Melamin könnten wir auch eine isomere Cyanursäure uns denken:

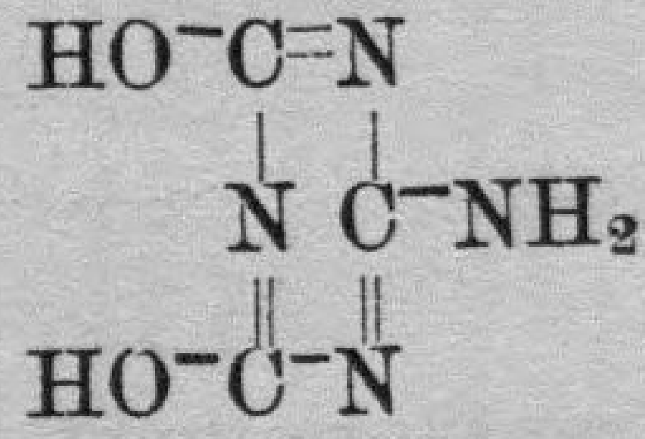


und es ist noch unentschieden, ob der bekannten Cyanursäure diese oder die oben erwähnte Formel zukommt, ob also der Stickstoff oder der Sauerstoff die Brücke zur Verbindung der einzelnen Molecüle bildet. Wenn wir diese Formel annehmen, so können

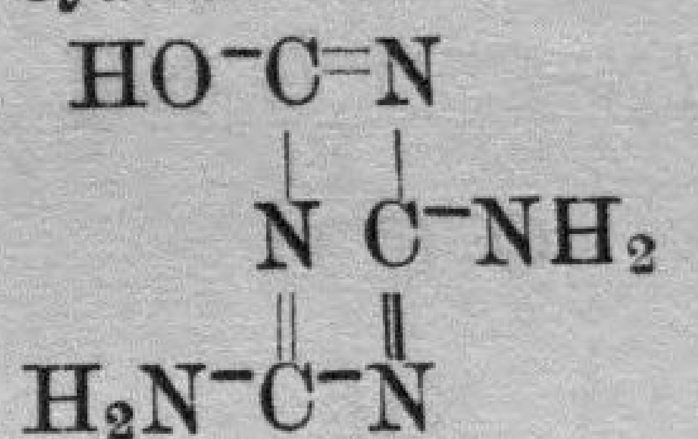
wir eine Reihe von Verbindungen, welche zwischen der Cyanursäure und dem Melamin stehen, und die dadurch aus einander entstanden gedacht werden können, dass die drei OH der Cyanursäure nach einander durch drei NH_2 ausgetauscht worden sind, uns leicht erklären: Cyanursäure $C_3N_3H_3O_3$, Melanurensäure $C_3N_4H_4O_2$, Ammelin $C_3N_5H_5O$, Melamin $C_3N_6H_6$; oder in Structurformeln:



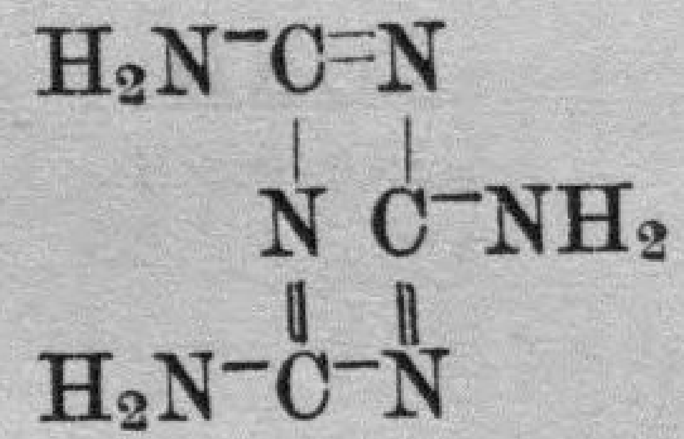
Cyanursäure



Menalurensäure.



Ammelin



Melamin.

Einwirkung der Reagentien auf organische Verbindungen.

Die Richtung, in welcher die gebräuchlichsten Reagentien auf organische Verbindungen wirken, ist bei denselben Reagentien meist dieselbe, es lassen sich daher leicht allgemeine Regeln aufstellen.

1) Chlor, Brom und Jod wirken substituirend:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr,$$

nur ist es nöthig, bei der Einwirkung des Jods die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort zu zerstören, weil diese rückwärts substituirend, d. h. Wasserstoff wieder einführend, also dem Jod entgegen wirkt. Es ist daher nöthig, wenn man Jod durch directe Substitution in Verbindungen einführen will, demselben Salpetersäure, oder wo diese die Reaction beeinträchtigt, Jodsäure hinzuzufügen, wodurch die sich bildende Jodwasserstoffsäure sogleich in Jod zurückverwandelt wird:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O.$$

In ungesättigten Verbindungen, d. h. solchen, bei denen wenigstens zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung an einander haften, lösen die Halogene zuerst die doppelte Bindung, ehe sie substituirend wirken, sie addiren sich also zuerst zum Molecül hinzu:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2, \text{ d. h.:}$$
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl{-}CH_2Cl$$
$$C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6 \text{ (s. S. 204).}$$

Bei Gegenwart von Wasser wirken die Halogene oxydirend (natürlich das Chlor am stärksten), indem sie das Wasser zersetzen und den Sauerstoff desselben auf die organische Verbindung wirken lassen:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

2) Chlor- und Bromwasserstoffsäure ersetzen das alkoholische Hydroxyl durch Chlor oder Brom:

$$C_2H_5(OH) + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$$
$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3{-}CH(OH){-}COOH} + HBr = \underset{\text{Brompropionsäure}}{CH_3{-}CHBr{-}COOH} + H_2O$$

$$\text{oder } \underset{\text{Aether}}{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!O} + 2HCl = \begin{matrix} C_2H_5Cl \\ C_2H_5Cl \end{matrix} + H_2O.$$

In ungesättigten Verbindungen lösen sie zuweilen die doppelte Bindung:

$$CH_2{=}CH_2 + HCl = CH_3{-}CH_2Cl.$$

Jodwasserstoffsäure wirkt ebenso, nur in höherer Temperatur wirkt sie rückwärts substituirend, d. h. sie führt einer substituirten Verbindung den Wasserstoff wieder zu:

$$\underset{\text{Jodessigsäure}}{CH_2J{-}COOH} + HJ = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{-}COOH} + J_2.$$

Namentlich in sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche alkoholische Hydroxyle enthalten, wirkt sie nach letzterer Richtung, sie reducirt, und bei genügend hoher Temperatur erzeugt sie entweder den gesättigten Kohlenwasserstoff, oder sie zersprengt das Molecül in lauter Grubengasmolecüle:

$$C_3H_8O_3 = \underset{\text{Glycerin}}{CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH)} + 5HJ$$
$$= \underset{\text{Isojodpropyl}}{CH_3{-}CHJ{-}CH_3} + 3H_2O + 2J_2$$
$$\underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}O_4} + 7HJ = \underset{\text{Sec. Butyljodid}}{C_4H_9J} + 4H_2O + 3J_2.$$
$$\underset{\text{Amylalkohol}}{C_5H_{12}O} + 10HJ = 5CH_4 + H_2O + 5J_2.$$

Das bei dieser Reaction entstehende freie Jod wirkt jedoch wieder schwach oxydirend, man muss deshalb das frei werdende

Jod sofort zerstören. Dies geschieht einfach durch Zusatz von Phosphor. Es verbindet sich alsdann das Jod mit dem Phosphor zu Phosphorjodid, welches seinerseits durch das stets vorhandene Wasser, das sich ja zugleich bildet, zu Jodwasserstoffsäure, welche nun von neuem wirken kann, und phosphoriger Säure zersetzt wird.

3) Schwefelsäure wirkt auf die Alkohole der Fettkörper, indem sie ein Hydroxyl gegen HSO_4 austauscht, auf die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Körper (und deren Derivate), indem sie H durch SO_3H ersetzt:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5(OH)} + HHSO_4 = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C_2H_5HSO_4} + H_2O$$

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_5H} + HSO_3(OH) = \underset{\text{Benzolsulfonsäure}}{C_6H_5 . SO_3H} + H_2O.$$

Stets entsteht Wasser, dieses wird also entweder aus dem Hydroxyl der organischen Verbindung und dem vertretbaren Wasserstoff der Schwefelsäure gebildet, oder aus dem Wasserstoff der organischen Verbindung und dem Hydroxyl der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kann auch beide Hydroxyle der Alkohole oder zwei H der aromatischen Verbindungen austauschen;

$$2C_2H_5OH + H_2SO_4 = \underset{\text{Schwefelsäure-Aethyläther}}{(C_2H_5)_2SO_4} + 2H_2O.$$

$$2C_6H_5H + SO_2(OH)_2 = \underset{\text{Sulfobenzid}}{C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5} + 2H_2O.$$

4) Salpetersäure bildet mit den Alkoholen der Fettkörper zusammengesetzte Aether:

$$C_2H_5OH + NO_2(OH) = \underset{\text{Salpetersäure-Aethyläther}}{C_2H_5ONO_2} + H_2O.$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + 3NO_2(OH) = \underset{\text{Nitroglycerin}}{C_3H_5(ONO_2)_3} + 3H_2O.$$

Bei den aromatischen Körpern bildet sie Substitutionsproducte:

$$C_6H_5H + NO_2(OH) = \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 . NO_2} + H_2O.$$

Sie wirkt also in derselben Weise wie die Schwefelsäure, nur tritt der Unterschied hier noch deutlicher hervor. Bei den Alkoholen der Fettkörper vermittelt nämlich der Sauerstoff die Bindung des SO_3 und NO_2 an den Kohlenwasserstoffrest, bei den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe ist die Bindung direct zwischen dem Stickstoff oder dem Schwefel und dem Kohlenwasserstoffrest.

Salpetersäure $= HO^{-}NO_2$
Schwefelsäure $= HO^{-}SO_2^{-}OH$
Salpetersäureäthyläther $C_2H_5{}^{-}O^{-}NO_2$
Aethylschwefelsäure $C_2H_5{}^{-}O^{-}SO_2^{-}OH$
Schwefelsäureäthyläther $C_2H_5{}^{-}O^{-}SO_2^{-}O^{-}C_2H_5$
Nitrobenzol $C_6H_5{}^{-}NO_2$
Benzolsulfonsäure $C_6H_5{}^{-}SO_2^{-}OH$
Sulfobenzid $C_6H_5{}^{-}SO_2^{-}C_6H_5$.

Verbindungen, in denen der Stickstoff der NO_2-Gruppe direct am Kohlenstoff hängt, sind unter den Fettkörpern ebenfalls bekannt, und wir haben einige von ihnen im speciellen Theil beschrieben (s. S. 68 und 106). Sie entstehen in allgemeiner Reaction durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

In gleicher Weise sind Sulfonsäuren von Fettkörpern bekannt, welche durch Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf die Halogenverbindungen entstehen (s. S. 39).

5) Kalium- und Natriumhydrat zersetzen in wässeriger oder alkoholischer Lösung die zusammengetzten Aether:

$$\underset{\text{Essigäther}}{C_2H_5O\,.\,C_2H_3O} + KHO = \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{C_2H_3KO_2},$$

sie verwandeln Chloride, Bromide, Jodide in Hydroxylderivate:

$$C_2H_5Cl + KHO = C_2H_5OH + KCl.$$

Als feste Hydrate mit organischen Körpern geschmolzen, wirken sie oxydirend, indem sie Sauerstoff für Wasserstoff substituiren und letzteren frei machen:

$$C_2H_5OH + KHO = C_2H_3KO_2 + 2H_2.$$

Das Kalium- und das Natriumhydrat wirken bei hoher Temperatur als sehr starke Basen nach der Richtung, dass sie Säuren erzeugen und mit diesen zu Salzen sich vereinigen. So erzeugen sie aus Aldehyden der aromatischen Reihe Säuren neben den betreffenden Alkoholen:

$$\underset{\text{Zimmtaldehyd}}{2\,C_6H_5\,.\,C_3H_3O} + KHO = \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5\,.\,C_3H_2KO_2} + \underset{\text{Zimmtalkohol}}{C_6H_5\,.\,C_3H_5O}.$$

Dadurch bewirken sie häufig den Zerfall eines complicirten Molecüls in mehrere einfachere Säuremolecüle, z. B.:

$$\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + 6\,NaHO = 3\,C_2Na_2O_4 + 18\,H.$$

Bei denjenigen Säuren, welche von einem Kohlenwasserstoff CnH_2n sich ableiten, den Säuren der Oelsäurereihe, wird durch KHO und NaHO ein Sprengen des Molecüls an derjenigen Stelle bewirkt,

wo zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung an einander hängen, z. B.:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}COOK + KHO + H_2O = CH_3{-}COOK + CH_3{-}COOK + H_2.$$

Crotonsaures Kalium — essigsaures Kalium

6) Phosphortrichlorid, PCl_3, und Phosphortribromid, PBr_3, ebenso Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, und -bromid, $POBr_3$, wirken, indem sie Hydroxyl gegen Cl und Br austauschen:

$$3C_2H_5OH + PCl_3 = 3C_2H_5Cl + PH_3O_3$$
$$3C_2H_5(OH) + POBr = 3C_2H_5Br + PH_3O_4.$$

Phosphorpentachlorid, PCl_5, und -bromid, PBr_5, können Sauerstoff selbst durch Cl_2, Br_2 ersetzen, ausserdem wirken sie noch wie freies Chlor substituirend:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + PCl_5 = \underset{\text{Aethylidenchlorid}}{C_2H_4Cl_2} + POCl_3.$$

Phosphorpentasulfid ersetzt Sauerstoff in Hydroxylen durch Schwefel:

$$5C_2H_5OH + P_2S_5 = 5C_2H_5SH + P_2O_5$$
$$5CH_3{-}COOH + P_2S_5 = 5CH_3{-}COSH + P_2O_5.$$

Zum Schluss wollen wir noch eine chemische Erscheinung erwähnen, welche bis jetzt noch keine genügende Erklärung gefunden hat, die Umwandlung organischer Körper in isomere durch Umlagerung der Atome. Wir haben bereits mehrfach die Bildung des Harnstoffs aus cyansaurem Ammonium zu nennen Gelegenheit gehabt. Im cyansauren Ammonium ist der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu dem zweiwerthigen CO verbunden. Beide Affinitäten dieses CO binden zwei Valenzen des N, dessen dritte Valenz durch NH_4 gesättigt ist:

$$O{=}C{=}N{-}NH_4.$$

Durch Kochen mit Wasser wird die doppelte Bindung des N am C zu einer einfachen gelöst, es entsteht im ersten

Augenblicke die ungesättigte Gruppe $O{=}C{<}{=}N{=}$, in welcher am C eine und am N zwei Valenzen frei sind. Die eine Valenz des C nimmt das N des NH_4 ein, giebt zwei Atome Wasserstoff an die beiden Valenzen des bereits am C haftenden N ab, und so entsteht die Verbindung $O{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}$ Carbamid oder Harnstoff. Es findet also eine Wanderung der Atome im Molecüle statt.

Ein zweites Beispiel ist folgendes:

Durch Behandlung des Glycerins mit Salzsäure entstehen zwei Körper, Dichlorhydrine des Glycerins, in welchen zwei OH durch Cl vertreten sind:

$$CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH \text{ Glycerin}$$
$$\left.\begin{matrix} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2OH \\ CH_2Cl{-}CH(OH){-}CH_2Cl \end{matrix}\right\} \text{Dichlorhydrine.}$$

Durch Einwirkung von Natrium erhält man aus beiden Allylalkohol:

$$CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2(OH)+Na_2=CH_2{=}CH{-}CH_2OH+2NaCl.$$

Bei dem zweiten Dichlorhydrin muss nothwendiger Weise dabei eine Wanderung des Hydroxyls vom mittleren Kohlenstoff an den Seitenkohlenstoff statthaben.

3) Das Hydrazobenzol, $C_6H_5.NH{-}NH{-}C_6H_5$, geht durch Säuren leicht in das isomere Benzidin:

$$\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$$

über. Auch hier hat eine Umlagerung der Atome stattgefunden, die beiden Benzolringe haben je einen Wasserstoff verloren, sich mit einander verkettet und die Bindung der beiden Stickstoffatome gelöst, indem sie die NH in NH_2 verwandelten.

4) Durch Wasserentziehung sollte das Glycol:

$$CH_2(OH){-}CH_2(OH)$$

in Aethylenoxyd $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}{>}O$ umgewandelt werden, allein es entsteht Aldehyd, $CH_3{-}CHO$. Es ist also das O mit beiden

Valenzen an einen Kohlenstoff getreten und dafür ein H an dem anderen Kohlenstoff umgelagert worden.

Durch Erhitzen auf 300° gehen die secundären und tertiären Aniline (Methylanilin, Dimethylanilin) in primäre Basen über, in Toluidin und Xylidin:

$$C_6H_5NHCH_3 \text{ geht über in } C_6H_4(CH_3)NH_2$$
$$C_6H_5N(CH_3)_2 \text{ geht über in } C_6H_3(CH_3)_2NH_2.$$

Das Methyl tauscht also mit einem Benzolwasserstoff seinen Platz aus.

Endlich wird die durch nascirenden Wasserstoff aus der Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$, entstehende Hydromellithsäure, $C_6H_6(CO_2H)_6$, durch Erhitzen mit Salzsäure in die Isohydromellithsäure übergeführt. Auch hier kann die Isomerie nur durch die Wanderung der Atome oder Atomcomplexe von einem Kohlenstoff zum anderen erklärt werden.

So giebt es noch eine grosse Anzahl von Körpern, welche meist nur durch höhere Temperatur in andere, mit ihnen isomere Stoffe übergehen, die wir jedoch nicht mehr aufführen wollen.

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Register.

Abietinsäure 300.
Absynthin 331.
Acetal 89.
Acetaldehyd 85.
Acetamid 96.
Acetanilid 218.
Acetessigäther 94.
Aceton 112.
Acetonitril 63.
Acetophenon 240.
Acetoxime 116.
Acetylbromid 96.
Acetylchlorid 95.
Acetylcyanid 96.
Acetylen 78.
Acetylharnstoff 52.
Acetyljodid 96.
Acetylmethylharnstoff 52.
Acetylsuperoxyd 97.
Acidalbumin 336.
Aconitin 319.
Aconitsäure 148.
Acridin 278. 309.
Acrol 124.
Acroleïn 124.
Acrylsäure 125.
Adipinsäure 191.
Aepfelsäure 134.
Aesculetin 267.
Aesculin 325.
Aethan 77.
Aethenyldiphenyldiamin 218.
Aethenylphenylenamidin 222.
Aether 84.
Aether, gemischte 28.
Aether, zusammengesetzte 32. 93.
Aethylacetessigäther 94.
Aethyläther 84.
Aethylaldoxim 87.
Aethylalkohol 81.
Aethylamin 105.
Aethylanilin 216.
Aethylbenzoësäure 262.
Aethylbenzol 257.
Aethylbisulfid 104.
Aethylbromid 79.
Aethylchlorid 78.
Aethylcrotonsäure 190.
Aethylcyanid 107.
Aethyldimethylcarbinol 144.
Aethylen 77.
Aethylenalkohol 98.
Aethylenbromid 80.
Aethylenchlorid 79.
Aethylendiamin 106.
Aethyldiphenyldiamin 217.
Aethylenglycol 98.
Aethylenjodid 80.
Aethylenmilchsäure 117.
Aethylenoxyd 99.
Aethylenphenylamin 217.
Aethylglycolsäure 99.
Aethylidenbernsteinsäure 134.
Aethylidenbromid 80.
Aethylidenchlorid 79.
Aethylidendiphenyldiamin 218.
Aethyljodid 79.
Aethylmalonsäure 146.

Aethylmercaptan 103.
Aethylmethyläther 85.
Aethylmilchsäure 118.
Aethylnitrat 84.
Aethylnitrit 84.
Aethyloxalsäure 102.
Aethyloxyd 84.
Aethylphosphin 106.
Aethylphosphinsäure 106.
Aethylpyridin 304.
Aethylschwefelsäure 83.
Aethylsenföl 108.
Aethylsulfid 104.
Aethylsulfonsäure 105.
Aethylverbindungen 77.
Aethylviolett 255.
Aethylwasserstoff 77.
Aethylxylol 281.
Agar-Agar 165.
Alanin 123.
Alantcampher 297.
Albumin 336.
Albuminoïde 340.
Aldehyd 85.
Aldehydammoniak 88.
Aldehyde 86.
Aldehydine 222.
Aldol 88.
Aldoxime 87.
Alizarin 292.
Alkalialbumin 336.
Alkaloïde 309.
Alkarsin 72.
Alkohol 81.
Alkohole 25. 182.
— primäre 129.
— secundäre 130.
— tertiäre 130.
Alkoholgährung 158.
Allantoïn 171.
Allantursäure 171.
Allophansäure 52.
Allophansäureäther 52.
Alloxan 168.
Alloxansäure 168.
Alloxantin 169.
Allyläther 124.
Allylalkohol 123.
Allylbromid 125.
Allylchlorid 125.
Allylcyanid 125.
Allylen 110.
Allylendibromid 110.
Allylentetrabromid 110.
Allylessigsäure 146.
Allyljodid 125.
Allylsenföl 125.
Allylsulfid 126.
Allylsulfoharnstoff 126.
Aloë 301.
Aloin 330.
Alorcinsäure 330.
Alphatoluylsäure 258.
Amarin 238.
Ameisensäure 30.
— -Aethyläther 192.
— -Butyläther 192.
— -Methyläther 32.
— -Propyläther 192.
Ameisensaure Salze 34.
Ameisenspiritus 31.
Amide 41.
Amidine 44.
Amidoäthylsulfonsäure 83.
Amidobenzoësäure 242.
Amidobenzol 215.
Amidobernsteinsäure 135.
Amidodracylsäure 243.
Amidoessigsäure 100.
Amidonaphtalin 288.
Amidopropionsäure 123.
Amidosalicylsäure 249.
Amine 41.
— primäre etc. 45.
Aminsäuren 42.
Ammelin 68.
Ammoniakgummi 301.
Amygdalin 324.
Amygdalinsäure 324.
Amylalkohol, normaler 143.
— gewöhnlicher 143.
Amylbenzol 280.
Amylen 178.
Amylenhydrat 144.
Amyloïd 164. 341.
Amylum 161.
Amylwasserstoff 143.
Amylxylol 281.
Analyse 343.

Analytische Methode zur Erkenn. d. Constitution d. Körper 354.
Anethol 300.
Angelicasäure 146.
Anhydride 33.
Anilin 215.
Anilinblau 255.
Anilinfarbstoffe 254.
Anilingrün 255.
Anilinroth 254.
Anilinschwarz 256.
Anilinviolett 255.
Anisaldehyd 251.
Anisalkohol 251.
Anisöl 300.
Anisol 210.
Anisylige Säure 251.
Anissäure 251.
Anthracen 291.
Anthracenbichlorid 291.
Anthracencarbonsäure 291.
Anthrachinolin 309.
Anthrachinon 291.
Anthrachinonsulfosäure 291.
Anthrachryson 293.
Anthraflavinsäure 293.
Anthranilsäure 243.
Anthrapurpurin 293.
Antipyrin 227.
Apomorphin 313.
Arabinose 159.
Arabinsäure 163.
Arachinsäure 188.
Arbutin 326.
Aricin 317.
Arrow-root 162.
Arsendimethyl 72.
Arsendimethylchlorid 71.
Arsendimethyltrichlorid 71.
Arsenmonomethyldichlorid 71.
Arsenmonomethyltetrachlorid 71.
Asa foetida 301.
Asparagin 135.
Asparaginsäure 135.
Asphalt 301.
Atomverhältnissformel 3.
Atropin 318.
Azobenzoësäuren 242.
Azobenzol 223.
Azoconydrin 310.
Azofarbstoffe 225.
Azonaphtalin 286.
Azoxybenzol 223.
Azulmsäure 67.

Baldrianöl 299.
Baldriansäure 145.
Balsame 300.
Barbitursäure 170.
Base, organische 309.
Baumöl 154.
Behensäure 188.
Benzalchlorid 233.
Benzaldehyd 236.
Benzamid 241.
Benzhydrol 240.
Benzidin 223.
Benzil 237.
Benzilsäure 237.
Benzin 180. 204.
Benzoëharz 301.
Benzoësäure 238.
— -Aethyläther 241.
— -Anhydrid 240.
— -Benzyläther 236.
— Methyläther 241.
— -Phenol 241.
Benzoësulfonsäure 244.
Benzoïn 237.
Benzol 203.
Benzolbisulfid 211.
Benzoldisulfonsäure 207.
Benzolhexachlorid 204.
Benzolsulfid 211.
Benzolsulfinsäure 207.
Benzolsulfonsäure 207.
Benzonitril 227.
Benzophenon 239.
Benzopropionsäure 262.
Benzotrichlorid 233. 240.
Benzoylchlorid 240.
Benzoylcyanid 240.
Benzoylessigsäureanhydrid 241.
Benzoylglycocoll 245.
Benzoylglycolsäure 246.
Benzoyljodid 240.
Benzyläther 236.
Benzylalkohol 235.
Benzylamin 244.

Benzylbenzol 233.
Benzylbisulfid 245.
Benzylchlorid 233.
Benzylcyanid 245.
Benzylphosphin 245.
Benzylsulfhydrat 245.
Benzylsulfid 245.
Berberin 319.
Berberonsäure 305.
Berlinerblau 60.
Bernstein 301.
Bernsteinsäure 133.
Bernsteinsäureanhydrid 134.
Betaïn 340.
Betaorcin 328.
Betulin 331.
Bi- (siehe Di).
Bilifuscin 334.
Bilihumin 334.
Biliprasin 334.
Bilirubin 333.
Biliverdin 333.
Bittermandelöl 236.
Bitterstoffe 330.
Biuret 50.
Blattgrün 330.
Blausäure 55.
Bleiacetat 92.
Bleiessig 92.
Bleitetramethyl 73.
Bleizucker 92.
Blutlaugensalz, gelbes 58.
— rothes 60.
Bormethyl 73.
Borneocampher 295.
Borneol 295.
Borneolchlorid 295.
Borsäure-Methyläther 74.
Brasilin 329.
Brechweinstein 137.
Brenz- s. a. Pyroverbindungen.
Brenzcatechin 211.
Brenzschleimsäure 323.
Brenzterebinsäure 190.
Brenztraubensäure 119.
Brenzweinsäure 146.
Brom, Bestimmung des 2.
Bromäthyl 79.
Bromal 90.
Bromalhydrat 90.
Brombenzol 206.
Bromcyan 61.
Bromkohlenstoff 21.
Brommethyl 17.
Bromnaphtalin 285.
Bromoform 20.
Bromnitromethan 68.
Brucin 318.
Buchenholztheerkreosot 247.
Butan 175.
Butteressigsäure 131.
Buttersäure 131.
Buttersäure-Methyläther 192.
Butylaldehyd 131.
Butylalkohol 128.
— secundärer 128.
— tertiärer 129.
Butylamin 142.
Butylbenzol 268.
Butylchlorid 127.
Butylen 178.
Butylglycole 132.
Butylglycolsäuren 132.
Butyljodid 128.
Butylmethylcarbinol 183.
Butylverbindungen 127.
Butylwasserstoff 127.
Butyrolacton 132.

Camphen 299.
Campher 295.
Campheröl 297.
Camphersäure 295.
Campholsäure 295.
Cantharidin 331.
Caprinsäure 150.
Capronsäure 147.
Caprylalkohol 150.
Caprylsäure 150.
Caramel 156. 160.
Carbamid 49.
Carbaminsäure 49.
Carbaminsäure-Aether 49.
Carbanil 220.
Carbanilamid 220.
Carbanilid 220.
Carbanilsäure 219.
Carbazol 277.
Carbolsäure 207.

Carboneum sulfuratum 37.
Carbonsäuren 32.
Carbostyryl 308.
Carboxylgruppe 31.
Carbylamine 62.
Carminroth 329.
Carminsäure 329.
Carnin 172.
Carotin 331.
Carthamin 329.
Carvacrol 268.
Cascarillin 331.
Caseïn 337.
Cellulose 163.
Ceresin 301.
Cerotinsäure 152.
Cerotylalkohol 152.
Cetrarin 331.
Cetrarsäure 331.
Cetylalkohol 152.
Chelidonin 321.
Chinabitter 317.
Chinagerbsäure 317.
Chinaldin 308.
Chinaldinsäure 308.
Chinamin 316.
Chinaroth 317.
Chinasäure 317.
Chinhydron 216.
Chinicin 316.
Chinidin 316.
Chinin 314.
Chininsäure 315.
Chinizarin 293.
Chinoïdin 316.
Chinolin 307.
Chinolinbenzcarbonsäuren 308.
Chinolincarbonsäuren 308.
Chinolinsäure 305.
Chinon 212.
Chinovasäure 317.
Chinovin 317.
Chinoxaline 279.
Chlor, Bestimmung des 2. 348.
Chloräthyl 78.
Chloral 89.
Chloralalkoholat 90.
Chloralcyanhydrat 90.
Chloralhydrat 89.
Chloranil 213.
Chloranilamid 213.
Chloranilsäure 213.
Chlorbenzoësäure 241.
Chlorbenzol 205.
Chlorbenzylchlorid 233.
Chlorcyan 61.
Chlordracylsäure 242.
Chloressigsäure 97.
Chlorhydrin 121.
Chlorkohlenoxyd 35.
Chlorkohlensäureäther 35.
Chlorkohlenstoff 20.
Chlormethyl 17.
Chlornaphtalin 284.
Chlornaphtalintetrachlorid 284.
Chloroform 19.
Chlorophyll 330.
Chloroxaläthylin 103.
Chloroxalmethylin 103.
Chloroxynaphtalinsäure 287.
Chlorpikrin 68.
Chlorsalylsäure 241.
Chlorschwefelkohlenstoff 39.
Chlortoluol 232.
Cholesterin 333.
Cholin 106.
Cholsäure 332.
Chondrin 341.
Chondroglycose 341.
Chromicyankalium 61.
Chromogene 327.
Chrysamminsäure 330.
Chrysanilin 255.
Chrysarobin 294.
Chrysazin 293.
Chrysen 294.
Chrysin 331.
Chrysochinon 294.
Chrysohydrochinon 294.
Chrysoïdine 224.
Chrysophan 293.
Chrysophansäure 293.
Cinchomeronsäure 305.
Cinchonidin 316.
Cinchonin 315.
Cinchoninsäure 308.
Cinchotin 316.
Cinnameïn 265.
Cinnamid 265.
Cinnamol 265.

Cinnamylchlorid 265.
Citraconsäure 148.
Citronenöl 299.
Citronensäure 148.
Citronensaure Salze 148.
Cobalticyankalium 61.
Cobalticyanwasserstoffsäure 61.
Cocaïn 320.
Cochenille 329.
Cocusnussöl 154.
Codamin 312.
Codeïn 313.
Coffeïn 172.
Colchicin 321.
Collidin 304.
Collodium 164.
Colophonium 300.
Columbin 331.
Conchinin 316.
Condensation 362.
Coniferin 325.
Coniferylalkohol 325.
Coniin 310.
Constitutionsformel 7.
Convolvulin 326.
Convolvulinol 326.
Conydrin 311.
Conylen 310.
Copaivaharz 300.
Copaivasäure 300.
Corydalin 321.
Cotarnin 313.
Crocin 329.
Crotonaldehyd 88. 141.
Crotonitril 125.
Crotonöl 154.
Crotonsäure 141.
Cryptopin 312.
Cumarin 266.
Cumarsäure 265.
Cumarsäureanhydrid 266.
Cuminaldehyd 268.
Cuminalkohol 268.
Cuminsäure 268.
Cumol 261.
Curarin 321.
Curcumin 329.
Cusconin 317.
Cyamelid 65.
Cyan 67.
Cyanäther 61.
Cyanäthyl 107.
Cyanamid 68.
Cyanammonium 57.
Cyanbenzol 227.
Cyanchlorid 61.
Cyanessigsäure 119.
Cyankalium 57.
Cyanmethyl 62.
Cyannaphtalin 288.
Cyanquecksilber 58.
Cyansäure 64.
Cyansäure-Aethyläther 107.
— -Methyläther 65.
Cyansaures Ammonium 65.
— Kalium 65.
Cyansilber 58.
Cyanuramid 68.
Cyanurchlorid 61.
Cyanursäure 65.
Cyanursäure-Aethyläther 107.
— -Methyläther 65.
Cyanwasserstoffsäure 55.
Cymol 267.
Cymophenol 268. 296.

Dampfdichtebestimmung 349.
Daphnin 325.
Daphnetin 267.
Decatylalkohol 184.
Desoxybenzoïn 237.
Deuteropin 312.
Dextrin 163.
Dextrose 156.
Diacetamid 96.
Diacetin 120.
Diacetonamin 114.
Diacetylharnstoff 52.
Diäthylacetessigäther 94.
Diäthylamin 105.
Diäthylanilin 217.
Diäthylbenzol 268.
Diäthylcarbinol 144.
Diäthylendiamin 106.
Diäthylendiphenyldiamin 217.
Diäthylenglycol 99.
Diäthylidendiphenyldiamin 218.
Diäthylketon 114.
Diäthylmethylcarbinol 147.

Diäthyloxamid 103.
Diäthylphosphin 106.
Diäthylphosphinsäure 107.
Diallylharnstoff 126.
Dialuramid 169.
Dialursäure 169.
Diamidobenzoësäure 243.
Diamidobenzol 222.
Diamidonaphtalin 288.
Diamylamin 193.
Diastase 157. 337.
Diazoamidobenzol 223.
Diazoamidobenzoësäure 243.
Diazobenzolanilid 223.
Diazobenzolimid 226.
Diazobenzolnitrat 223.
Diazoverbindungen 225.
Dibenzylamin 244.
Dibenzylphosphin 245.
Dibromanthracentetrabromid 291.
Dibrombarbitursäure 170.
Dibrombenzole 206.
Dibrombernsteinsäure 134.
Dibrommonoresorcinphtaleïn 260.
Dibromnaphtalin 285.
Dicarbonaphtoësäure 288.
Dichinidin 316.
Dichloraceton 113.
Dichloräther 85.
Dichloräthylen 80.
Dichloräthylenchlorid 80.
Dichloräthylidenchlorid 80.
Dichlorbenzole 205.
Dichlorbenzalchlorid 232.
Dichlorbenzylchlorid 233.
Dichlorchinon 212.
Dichlorchrysochinon 294.
Dichloressigsäure 97.
Dichlorhydrin 121.
Dichlornaphtalin 284.
Dichlornaphtochinon 287.
Dichlornaphtohydrochinon 287.
Dichlorphenol 209.
Dichlorphenylchloroform 232.
Dichlortoluol 233.
Dicyandiamid 68.
Dicyannaphtaline 288.
Digallussäure 253.
Digitalin 326.
Digitalretin 326.
Diglycolsäure 100.
Dihydroxylnaphtalin 287.
Dihydroxylnaphtochinon 287.
Diisopropylcarbinol 183.
Dimethyl 77.
Dimethylacetoxim 116.
Dimethyläthylbenzol 268.
Dimethylamin 46.
Dimethylamylbenzol 281.
Dimethylanilin 216.
Dimethylarsinsäure 72.
Dimethylbenzol 257.
Dimethylharnstoff 51.
Dimethylhydrazin 47.
Dimethylisobutylcarbinol 183.
Dimethylketon 112.
Dimethylmalonsäure 146.
Dimethyloxychinizin 227.
Dimethylphosphin 70.
Dimethylphosphinsäure 70.
Dimethylphosphorsäure 75.
Dimethylpyridin 304.
Dimethylxanthin 172.
Dinitroamidophenol 210.
Dinitrobenzoësäure 242.
Dinitrobenzol 207.
Dinitrocyanmethyl 69.
Dinitronaphtalin 285.
Dinitronaphtol 287.
Dinitrophenol 209.
Dioxindol 274.
Dioxyanthrachinon 292.
Dioxynaphtalin 287.
Dioxyzimmtsäure 267.
Diphensäure 290.
Diphenyl 205.
Diphenylacetamidin 218.
Diphenyläthylen 238.
Diphenylamin 221.
Diphenylbenzol 277.
Diphenyldicarbonsäure 290.
Diphenylenmethan 277.
Diphenylformamidin 218.
Diphenylguanidin 221.
Diphenylharnstoff 220.
Diphenylketon 240.
Diphenylmethan 233.
Diphenylsulfon 207.

Diphenylthioharnstoff 219.
Diphenyltolylmethan 255.
Dipyridyl 303.
Disacryl 124.
Distyrol 265.
Disulfocarbonsäure 38.
Diweinsäure 136.
Dulcit 149.
Durol 267.
Dynamit 121.
Dyslysin 332.

Eisessig 91.
Eiweiss 336.
Eiweissartige Stoffe 334.
Elaïdinsäure 151.
Elaylchlorid 79.
Elastin 342.
Elemiharz 301.
Emetin 321.
Emodin 294.
Emulsin 157.
Eosin 260.
Epichlorhydrin 121.
Ergotinin 321.
Erucasäure 190.
Erythrinsäure 328.
Erythrit 140.
Erythritsäure 141.
Eserin 320.
Essigäther 92.
Essigbilder 91.
Essigsäure 90.
— -Aethyläther 92.
— -Anhydrid 97.
— -Glycoläther 98.
— -Methyläther 192.
— -Propyläther 192.
Essigsaure Salze 91.
Eugenol 299.
Eucalyn 161.
Euphorbium 301.
Everninsäure 328.
Evernsäure 328.

Farbstoffe 327.
Fenchelöl 300.
Ferment 157.
Ferricyankalium 60.
Ferricyanwasserstoffsäure 60.
Ferrieisencyanür 60.
Ferrocyaneisen 60.
Ferrocyankalium 58.
Ferrocyankupfer 60.
Ferrocyanwasserstoffsäure 59.
Ferulasäure 299.
Fette 152.
Fibrine 337.
Fibrinogen 337.
Flavopurpurin 293.
Flechtenroth 328.
Flechtenstoffe 328.
Fleischfibrin 338.
Fleischmilchsäure 119.
Fluoranthen 294.
Fluoren 277.
Fluoresceïn 260.
Formaldehyd 29.
Formamid 48.
Formamidin 54.
Formanilid 218.
Formimidoäther 54.
Frangulin 293.
Frangulinsäure 293.
Fruchtzucker 158.
Fuchsin 254.
Fulminursäure 69.
Fumarsäure 141.
Furfurol 323.
Fusel 81.
Fuselöl 143.

Gährung 157.
Gährungsamylalkohol 143.
Galactin 165.
Galbanumharz 301.
Galleïn 260.
Galleïnanhydrid 261.
Gallenfarbstoffe 333.
Gallensteine 333.
Gallenstoffe 332.
Gallin 261.
Gallussäure 252.
Gentisin 252.
Gerbsäuren 253.
Gliadin 338.
Globulin 337.

Glutaminsäure 335.
Glutarsäure 146.
Glutencaseïn 338.
Glutenfibrin 338.
Glutin 341.
Glyceride 151.
Glycerin 119.
Glycerinphosphorsäure 121.
Glycerinsalpetersäureäther 121.
Glycerinschwefelsäure 121.
Glycerinsäure 122.
Glycin 100.
Glycocoll 100.
Glycocholsäure 332.
Glycocyamidin 174.
Glycocyamin 174.
Glycogen 163.
Glycolacetat 99.
Glycolchlorhydrin 99.
Glycole 98.
Glycolid 101.
Glycolsäure 99.
Glycolsäure-Aethyläther 99.
— -amid 100.
— -chlorid 100.
Glycolylharnstoff 171.
Glycosan 156.
Glycose 156.
Glycoside 324.
Glycyrrhetin 326.
Glycyrrhizin 326.
Glyoxal 101.
Glyoxylharnstoff 171.
Glyoxylsäure 101.
Grubengas 16.
Grünspahn 92.
Guajacol 211. 247.
Guajakharz 300.
Guanidin 53.
Guanin 173.
Gummi 163.
Gummigutt 301.
Gummiharze 300.
Gummilack 300.
Gummisäure 163.
Gummizucker 159.
Guttapercha 301.

Hämateïn 329.
Hämatin 338.
Hämatoxylin 328.
Hämoglobin 338.
Hanföl 154.
Harmalin 321.
Harmin 321.
Harnsäure 166.
Harnstoff 49.
Harnstoffe, substituirte 51.
Harze 300.
Hefe 157.
Helenin 297.
Helleboreïn 326.
Helleboresin 326.
Helleboretin 326.
Helleborin 326.
Hemimellithsäure 262.
Hemipinsäure 313.
Heptylalkohol 150.
Hesperetin 326.
Hesperetinsäure 326.
Hesperidin 326.
Hexabrombenzol 206.
Hexahydrodipyridyl 311.
Hexahydrophtalsäure 271.
Hexamethylbenzol 269.
Hexaoxybenzol 215.
Hexylalkohol, primärer 147.
— secundärer 147.
Hexylmethylcarbinol 184.
Hexylverbindungen 147.
Hippuramid 246.
Hippursäure 245.
Hippursäureäther 246.
Holzessig 91.
Holzgeist 24.
Homochinin 316.
Homologe Reihen 15.
Honigstein 269.
Honigsteinsäure 269.
Hornstoff 341.
Hyänasäure 188.
Hydantoïn 171.
Hydantoïnsäure 171.
Hydracrylsäure 117.
Hydratropasäure 262.
Hydrazinverbindungen 45. 226.
Hydrazobenzoësäure 242.
Hydrazobenzol 223.

Hydroalizarin 292.
Hydrobenzamid 238.
Hydrobenzoësäure 271.
Hydrobenzoïn 237.
Hydroberberin 319.
Hydrochinin 316.
Hydrochinon 212.
— gechlortes 214.
— grünes 213.
Hydrocumarin 267.
Hydrocumarsäure 266.
Hydrokaffeesäure 267.
Hydromellithsäure 271.
Hydrophtalsäure 271.
Hydropyromellithsäure 271.
Hydrosorbinsäure 190.
Hydroterephtalsäure 271.
Hydroumbellsäure 267.
Hydroxylbenzol 207.
Hydrozimmtsäure 262.
Hydurilsäure 170.
Hyocholsäure 333.
Hyoglycocholsäure 333.
Hyotaurocholsäure 333.
Hyoscyamin 318.
Hypogäasäure 190.
Hypoxanthin 172.

Imide 42. 54.
Imidoäther 54.
Imidoharnstoff 53
Indican 272.
Indigblau 272.
Indigblausulfosäure 273.
Indigo 272.
Indigotin 272.
Indigroth 272.
Indigweiss 273.
Indol 274.
Indoxylschwefelsäure 275.
Inosit 166.
Inulin 162.
Invertzucker 160.
Isäthionsäure 83.
Isanthraflavinsäure 293.
Isatid 274.
Isatin 273.
Isatinsäure 273.
Isoäpfelsäure 136.
Isobernsteinsäure 136.
Isobuttersäure 131.
Isobutylaldehyd 131.
Isobutylalkohol 129.
Isobutylamin 142.
Isobutylbenzol 268.
Isobutylchlorid 129.
Isobutylen 128.
Isobutyljodid 128.
Isobutylwasserstoff 127.
Isocinchomeronsäure 305.
Isocrotonsäure 141.
Isocyanäthyl 107.
Isocyanallyl 125.
Isocyanbenzol 227.
Isocyanmethyl 63.
Isocyansäure-Aethyläther 107.
— -Methyläther 65.
— -Phenyläther 220.
Isocyanursäure-Methyläther 66.
Isodisulfocarbonsäure 38.
Isohydrobenzoïn 238.
Isomerie 11.
Isomonosulfocarbonsäure 38.
Isonicotinsäure 304.
Isonitrosobarbitursäure 170.
Isophtalsäure 259.
Isopropylalkohol 111.
Isopropylamin 122.
Isopropylbenzol 261.
Isopropylbromid 110.
Isopropylchlorid 110.
Isopropyldimethylcarbinol 184.
Isopropylenglycol 116.
Isopropylglycolsäure 117.
Isopropyljodid 110.
Isopropylmethylcarbinol 144.
Isopropylverbindungen 109.
Isopurpursäure 210.
Itaconsäure 148.

Jalapenharz 301.
Jalapin 326.
Jalapinol 326.
Jervin 319.
Jod, Bestimmung des 2. 348.
Jodäthyl 79.
Jodbenzol 206.
Jodcyan 61.

Jodgrün 255.
Jodkohlenstoff 21.
Jodmethyl 18.
Jodoform 20.
Judenpech 301.

Kaffeesäure 267.
Kaffeïn 172.
Kairin 308.
Kakodyl 72.
Kakodyloxyd 72.
Kakodylsäure 72.
Kaliumacetat 91.
Kaliumcyanat 65.
Kaliumcyanid 57.
Kaliumeisencyanür 58.
Kartoffelstärke 162.
Kautschuk 301.
Keratin 341.
Ketone 114.
Kieselsäure-Methyläther 75.
Kleber 338.
Kleesalz 102.
Kleesäure 101.
Knallquecksilber 69.
Knallsäure 69.
Knallsilber 69.
Knoblauchöl 126.
Knochenleim 341.
Knorpelleim 341.
Kobalticyankalium 61.
Kohlenhydrate 155.
Kohlenoxysulfid 37.
Kohlensäure 35.
Kohlenstoff, Bestimmung des 2. 344.
Kohlenstofftetrachlorid 20.
Kohlenwasserstoffe 14.
— gesättigte 15. 175.
— ungesättigte 15. 177.
Komensäure 314.
Kossin 331.
Kreatin 173.
Kreatinin 173.
Kreosol 247.
Kreosot 247.
Kresole 235.
Kresotinsäure 330.
Krümelzucker 156.
Krystallin 337.
Kümmelöl 299.
Kumis 161.
Kupferacetat 92.
Kyanmethin 63.
Kynurensäure 309.
Kynurin 309.

Lactamid 118.
Lactaminsäure 118.
Lactid 118.
Lactone 132.
Lactose 159.
Lakmus 247.
Lanthopin 312.
Laudanin 312.
Laudanosin 312.
Laurostearinsäure 151.
Lecithin 339.
Legumin 337.
Leim 341.
Leimzucker 100.
Leinöl 154.
Leinölsäure 152.
Lepidin 308.
Leucin 147.
Leucinsäure 147.
Leukanilin 254.
Leukolin 307.
Leukorosolsäure 256.
Levulinsäure 159.
Levulusan 160.
Levulose 158.
Lichenin 162.
Ligroin 180.
Linksweinsäure 138.
Löffelkrautöl 300.
Lophin 238.
Lutidin 304.
Lutidinsäure 305.
Lycin 320.

Magnesiummethyl 73.
Maleïnsäure 142.
Malonsäure 119.
Malonylharnstoff 170.
Maltose 162.
Mandelöl 154.

Mandelsäure 258.
Manganicyankalium 60.
Manganocyankalium 60.
Mannit 149.
Mannitsäure 149.
Margarinsäure 188.
Mastix 301.
Mauveïn 256.
Mekonidin 312.
Mekonin 313.
Mekonsäure 314.
Melamin 68.
Melanurensäure 365.
Melezitose 161.
Melilotsäure 266.
Melissinsäure 188.
Melissylalkohol 152.
Melitose 161.
Mellithsäure 269.
Mellophansäure 269.
Menthol 296.
Mercaptan 103.
Mesaconsäure 148.
Mesitylen 113. 261.
Mesitylensäure 262.
Mesityloxyd 113.
Mesoxalsäure 122.
Mesoxylharnstoff 168.
Metaldehyd 88.
Metastyrol 265.
Metaverbindungen 202.
Metaweinsäure 136.
Methacrylsäure 141.
Methan 16.
Methenyldiphenyldiamin 218.
Methyläther 28.
Methyläthyläther 85.
Methyläthylamin 193.
Methyläthylbenzol 261.
Methyläthylessigsäure 145.
Methyläthylketon 131.
Methylal 30.
Methylaldehyd 29.
Methylalkohol 24.
Methylamin 46.
Methylamylbenzol 281.
Methylanilin 216.
Methylarsinsäure 72.
Methylbenzol 230.
Methylbromid 17.
Methylcarbylamin 63.
Methylchinoline 308.
Methylchlorid 17.
Methylcrotonsäure 146.
Methylcyanid 62.
Methyldisulfid 36.
Methylenbromid 18.
Methylenchlorid 18.
Methylendisulfosäure 40.
Methylenharnstoff 52.
Methylenjodid 18.
Methylenmethylat 30.
Methylglycocoll 173.
Methylguanidin 174.
Methylharnstoff 51.
Methyljodid 18.
Methylmercaptan 36.
Methylmetaldehyd 29.
Methylnaphtalin 289.
Methylnitrat 74.
Methylnitrit 74.
Methylnitrolsäure 68.
Methyloxalsäure 102.
Methyloxychinizin 227.
Methyloxyd 28.
Methylphenylketon 240.
Methylphosphin 70.
Methylphosphinsäure 70.
Methylphosphoniumjodid 70.
Methylphosphorsäure 75.
Methylpropylbenzol 268.
Methylpyridin 303.
Methylquecksilber 73.
Methylquecksilberjodid 73.
Methylschwefelsäure 29. 73.
Methylsenföl 67.
Methylsulfaldehyd 37.
Methylsulfat, prim. 28.
—, secund. 28. 74.
Methylsulfhydrat 36.
Methylsulfid 36.
Methylsulfon 40.
Methylsulfosäure 39.
Methyluramin 174.
Methylurethan 49.
Methylviolett 255.
Methylwasserstoff 16.
Methylxanthogensäure 38.
Methylzinkjodid 73.
Milchsäure 117.

Milchsäureäther 118.
Milchsäureanhydrid 118.
Milchsaure Salze 118.
Milchzucker 160.
Mirbanöl 206.
Mohnöl 154.
Molecül, Bestimmung des 4. 349.
Molecularformel 4.
Monacetin 120.
Monobrombenzol 206.
Monobrombernsteinsäure 134.
Monobromcampher 295.
Monobromnaphtalin 285.
Monochloraceton 113.
Monochloräther 85.
Monochloräthylen 80.
Monochloräthylenchlorid 79.
Monochloräthylidenchlorid 79.
Monochlorbenzoësäure 241.
Monochlorbenzol 205.
Monochlorbenzylchlorid 233.
Monochlorchinon 212.
Monochloressigsäure 97.
Monochlorhydrin 121.
Monochlornaphtalin 285.
Monochlornaphtalintetrachlorid 285.
Monochlorphenol 209.
Monochlorphenylchloroform 232.
Monochlortoluol 233.
Monojodbenzol 206.
Mononitrophenol 209.
Monophenylharnstoff 220.
Monoresorcinphtaleïn 260.
Monosulfocarbonsäure 38.
Morphin 312.
Mucedin 338.
Mucin 342.
Murexid 169.
Mycose 161.
Myosin 338.
Myristinsäure 151.
Myronsäure 326.
Myrrhe 301.

Naphtalin 282.
Naphtalindichlorid 284.
Naphtalindisulfonsäure 286.
Naphtalingelb 287.
Naphtalinsulfonsäure 286.
Naphtalintetrachlorid 284.
Naphtalintetrahydrür 285.
Naphtalintetrasulfonsäure 286.
Naphtazarin 287.
Naphtenalkohol 289.
Naphtochinolin 309.
Naphtochinon 286.
Naphtoësäure 288.
Naphtol 286.
Naphtylamin 288.
Narceïn 312.
Narcotin 313.
Natriumacetat 92.
Natriumacetessigäther 94.
Natriummethylat 28.
Natriumnitromethan 68.
Nelkenöl 299.
Nelkensäure 299.
Neurin 106. 339.
Nicotin 311.
Nicotinsäure 304.
Nitrile 43. 55.
Nitroäthan 106.
Nitrobarbitursäure 170.
Nitrobenzoësäure 242.
Nitrobenzol 206.
Nitrocellulose 164.
Nitrochloroform 68.
Nitrococcussäure 330.
Nitrocyanmethyl 69.
Nitrodulcit 149.
Nitroërythrit 140.
Nitroform 68.
Nitroglycerin 121.
Nitrokohlenstoff 68.
Nitromannit 149.
Nitromethan 68.
Nitronaphtalin 285.
Nitrophenol 209.
Nitrophenylpropiolsäure 275.
Nitroprussidnatrium 60.
Nitrosalicylsäure 249.
Nitrosamin 47.
Nitrosoconiin 310.
Nitrosoverbindungen 44. 201.
Nitrotoluol 234.
Nitroverbindungen 44.
Nitroweinsäure 136.
Nonylalkohol 184.

Obstessig 91.
Octylalkohol 150.
Oelbildendes Gas 77.
Oele, ätherische 297.
— fette 152.
Oelsäure 151.
Oelsüss 119.
Oenanthaldehyd 150.
Oenanthol 150.
Oenanthylalkohol 150.
Oenanthylsäure 150.
Olefine 179.
Oleïn 152.
Olivenöl 154.
Opiansäure 313.
Opium 311.
Orceïn 246.
Orcin 246.
Oreoselon 331.
Orseille 246.
Orsellinsäure 328.
Orsellsäure 328.
Orthoameisensäure 31.
Orthoameisensäureäther 34.
Orthoessigsäure 91.
Orthokohlensäureäther 35.
Orthoverbindungen 202.
Ostruthin 331.
Oxäthylsulfonsäure 83.
Oxalantin 171.
Oxalsäure 101.
Oxalsäureäthyläther 102.
Oxalsäure-Methyläther 102.
Oxalsaure Salze 102.
Oxalursäure 170.
Oxalylharnstoff 170.
Oxamid 102.
Oxaminsäure 102.
Oxazobenzoësäuren 242.
Oxime 44.
Oximidoverbindungen 44.
Oxindol 274.
Oxybenzoësäure 250.
Oxybuttersäuren 132.
Oxychinaldin 308.
Oxychrysazin 293.
Oxyconiin 311.
Oxyessigsäure 99.
Oxyhydrochinon 215.
Oxyisobuttersäure 132.
Oxyneurin 106. 340.
Oxysalicylsäure 251.
Oxyzimmtsäure 265.
Ozokerit 301.

Palmitin 152.
Palmitinsäure 151.
Palmöl 154.
Pancreatin 337.
Papaverin 312.
Parabansäure 170.
Paraconsäure 148.
Paracyan 68.
Paraffin 180.
Paraffine 177.
Paraglobulin 337.
Paralbumin 337.
Paraldehyd 88.
Paramylum 162.
Paroxybenzaldehyd 250.
Paraoxybenzoësäure 250.
Paraoxybenzylalkohol 250.
Paraoxysalicylsäure 251.
Paraverbindungen 202.
Paraxylylsäure 262.
Parvolin 304.
Pelargonsäure 150.
Pelletierin 320.
Pentaäthylrosanilin 256.
Pentabrombenzol 206.
Pentachloraceton 113.
Pentachloräthan 80.
Pentachlorbenzol 206.
Pentachlorbenzalchlorid 232.
Pentachlorbenzylchlorid 232.
Pentachlornaphtalin 287.
Pentachlortoluol 232.
Pentamethyläthol 183.
Pentamethylrosanilin 256.
Peptone 335.
Perchloraceton 113.
Perchloräthan 80.
Perchloräther 85.
Perchlorbenzol 206.
Perchlorchrysochinon 294.
Perchlornaphtalin 285.
Perchlorphenol 209.
Pergamentpapier 164.
Persulfocyansäure 66.
Perubalsam 301.

Petersilienöl 300.
Petroleum 180.
Petroleumäther 180.
Peucedanin 331.
Pfefferminzcampher 296.
Pflanzenalbumin 335.
Pflanzencaseïn 337.
Pflanzenfaser 163.
Pflanzenfibrin 338.
Pflanzenschleim 165.
Pflaster 153.
Phenanthren 290.
Phenetol 210.
Phenol 207.
Phenoläthyläther 210.
Phenoldisulfonsäure 211.
Phenolphtaleïn 259.
Phenolphtalin 260.
Phenolphtalideïn 260.
Phenolphtalidin 260.
Phenolmethyläther 210.
Phenolsulfhydrat 211.
Phenolsulfonsäure 211.
Phenose 270.
Phenylacetylen 265.
Phenyläther 210.
Phenyläthylen 265.
Phenylallylalkohol 263.
Phenylamidoessigsäure 238.
Phenychloroform 232.
Phenylenaldehydin 222.
Phenylendiamin 222.
Phenylessigsäure 257.
Phenylglycolsäure 238. 258.
Phenylglyoxylsäure 258.
Phenylharnstoff 220.
Phenylhydrazin 226.
Phenylphosphin 228.
Phenylpyridindicarbonsäure 309.
Phenylsenföl 221.
Phenylthioharnstoff 219.
Phloretin 325.
Phloridzin 325.
Phloroglucin 215.
Phoron 113.
Phosgen 35.
Phosphenylchlorid 228.
Phosphenylige Säure 228.
Phosphenyloxychlorid 228.
Phosphenylsäure 228.
Phosphenyltetrachlorid 228.
Phosphine 69.
Phosphor, Bestimmung d. 2. 348.
Phosphordimethyl 71.
Phosphorsäure-Methyläther 75.
Phtalsäure 258.
Phtalsäureanhydrid 259.
Physostigmin 320.
Picen 294.
Picolin 303.
Picolindicarbonsäure 305.
Picolinsäure 304.
Pikramin 210.
Pikraminsäure 210.
Pikrinsäure 209.
Pikrinsaures Kalium 210.
Pikroërythrin 328.
Pikrotoxin 330.
Pikrotin 330.
Pikrotoxinin 330.
Pilocarpin 319.
Pimelinsäure 191.
Pinakoline 115.
Pinakolylalkohol 183.
Pinakon 115.
Pinit 150.
Piperidin 320.
Piperin 319.
Piperinsäure 320.
Polychroit 329.
Polyglycerine 122.
Polyglycole 99.
Polyclycolsäuren 100.
Polymerisation 30. 363.
Prehnitsäure 269.
Propan 109.
Propionaldehyd 112.
Propionamidin 107.
Propionimidoäther 107.
Propionitril 107.
Propionsäure 116.
Propionsäure-Aethyläther 192.
— Methyläther 192.
Propyläthylcarbinol 183.
Propylaldehyd 112.
Propylalkohol 111.
Propylamin 122.
Propylbenzol 261.
Propylbromid 110.
Propylchlorid 110.

Propyldiäthylcarbinol 184.
Propyldimethylcarbinol 183.
Propylen 109.
Propylenbromid 110.
Propylenchlorid 110.
Propylencyanid 146.
Propylglycol 116.
Propylglycolsäure 117.
Propyljodid 110.
Propylmethylcarbinol 144.
Propylverbindungen 109.
Propylwasserstoff 109.
Proteïde 338.
Proteïnstoffe 334.
Protocatechusäure 251.
Protopin 312.
Pseudobutylchlorid 128.
Pseudobutylen 129.
Pseudocumol 261.
Pseudomorphin 312.
Ptomaïne 321.
Ptyalin 337.
Purpurin 293.
Purpuroxanthin 293.
Purpursäure 169.
Purpursulfosäure 273.
Pyren 294.
Pyridinbasen 302.
Pyridin 303.
Pyridincarbonsäure 304.
Pyridindicarbonsäure 305.
Pyridintricarbonsäure 305.
Pyrochinon 294.
Pyrogallol 214.
Pyrogallussäure 214.
Pyromekonsäure 314.
Pyromellithsäure 269.
Pyroterebinsäure 190.
Pyroxylin 164.
Pyrrol 323.
Pyrrolroth 323.

Quassiin 331.
Quecksilberdiäthyl 106.
Quecksilberdimethyl 74.
Quecksilbermethyljodid 74.
Quecksilberdiphenyl 228.
Quercetin 325.
Quercetinsäure 326.
Quercit 150.
Quercitrin 325.

Rechtsweinsäure 138.
Resorcin 212.
Resorcinphtaleïnanhydrid 260.
Reten 294.
Rhodanammonium 66.
Rhodankalium 66.
Rhodanwasserstoffsäure 66.
Rhoeadin 312.
Rhoeagenin 312.
Ricinusöl 154.
Ricinusölsäure 152.
Roccellsäure 191.
Rohrzucker 159.
Römisch-Kümmelöl 299.
Rosanilin 254.
Rosenöl 300.
Rosolsäure 256.
Ruberythrinsäure 292.
Ruficoccin 329.
Rufigallussäure 293.
Rufiopin 293.

Saccharin 159.
Saccharinsäure 159.
Säurechloride 95.
Salicin 324.
Salicylaldehyd 248.
Salicylalkohol 247.
Salicylamid 249.
Salicylige Säure 248.
Salicylimid 249.
Salicylsäure 248.
Salicylsäure Anhydrid 249.
Saligenin 247.
Saliretin 248.
Salpetersäure-Aethyläther 84.
Salpetersäure-Glycerinäther 121.
Salpetersäure-Methyläther 74.
Salpetrigsäure-Aethyläther 84.
Salpetrigsäure-Methyläther 74.
Santalin 329.
Santonin 330.
Santoninsäure 330.
Sapogenin 326.
Saponin 326.
Sarkin 172.

Sarkosin 173.
Sauerstoff, Bestimmung des 2.
Schellack 300.
Schiessbaumwolle 164.
Schlagende Wetter 17.
Schleimharze 300.
Schleimsäure 150.
Schleimstoff 342.
Schleimzucker 158.
Schwefel, Bestimmung des 2. 348.
Schwefeläther 84.
Schwefeläthyl 104.
Schwefelcyanwasserstoffsäure 66.
Schwefelkohlenstoff 37.
Schwefelkohlenstoffhydrat 39.
Schwefelmethyl 36.
Schwefelsäure - Methyläther 28. 74.
Sebacinsäure 192.
Seidenfibrin 342.
Seifen 153.
Seignettesalz 137.
Senföl 125. 300.
Senföle 66.
Serum 337.
Silberacetat 92.
Siliciummethyl 73.
Silicoessigsäure 75.
Sinapin 320.
Sinapinsäure 320.
Sinapolin 126.
Sinkalin 106.
Smilacin 332.
Solanidin 321.
Solanin 321.
Sorbin 165.
Sparteïn 311.
Stärkemehl 161.
Stearin 152.
Stearinsäure 151.
Steinkohlentheerkreosot 247.
Stickstoff, Bestimmung des 2. 347.
Stilben 238.
Stinkasant 301.
Storax 301.
Strychnin 317.
Styphninsäure 212.
Styracin 263.
Styrol 265.
Styrylamin 263.
Styrylchlorid 263.
Suberinsäure 191.
Substitution 6.
Succinamid 133.
Succinimid 133.
Succinylchlorid 133.
Succinylsäure 133.
Sulfaldehyd 104.
Sulfinverbindungen 104.
Sulfobenzamid 244.
Sulfobenzaminsäure 244.
Sulfobenzid 207.
Sulfonbenzoësäure 244.
Sulfobenzoylbichlorid 244.
Sulfobenzoylchlorid 244.
Sulfocarbamid 52.
Sulfocarbaminsäure 52.
Sulfocarbanil 221.
Sulfocarbanilamid 219.
Sulfocarbanilid 220.
Sulfocarbonylchlorid 39.
Sulfocyanäthyl 108.
Sulfocyanallyl 126.
Sulfocyanammonium 66.
Sulfocyankalium 66.
Sulfocyansäure 66.
Sulfocyansäure-Aethyläther 108.
Sulfocyansäure-Methyläther 67.
Sulfocyanursäure 66.
Sulfocyanursäure - Methyläther 67.
Sulfonessigsäure 97.
Sulfokohlensäure 39.
Sumpfgas 16.
Synaptase 157.
Synthetische Methoden zur Erkennung der Constitution der Körper 357.

Tannin 253.
Tartrelsäure 136.
Tartronsäure 122.
Tartronylharnstoff 169.
Taurin 83.
Taurocholsäure 332.
Terebinsäure 299.
Terephtalsäure 259.
Terpentin 298.
Terpentinöl 298.

Terpin 298.
Tertiäres Butylchlorid 128.
-- Butyljodid 128.
Tetrabrombenzol 206.
Tetrabromfluoresceïn 260.
Tetrabromnaphtalin 285.
Tetrachloraceton 113.
Tetrachloräther 85.
Tetrachloräthylen 81.
Tetrachlorbenzole 206.
Tetrachlorbenzalchlorid 232.
Tetrachlorbenzylchlorid 232.
Tetrachlorchinon 213.
Tetrachlornaphtalin 284.
Tetrachlorphenylchloroform 232.
Tetrachlortoluol 232.
Teträthylammoniumjodid 105.
Teträthylammoniumhydrat 106.
Tetrabromfluoresceïn 260.
Tetrahydrochinolin 308.
Tetrahydromethyloxychinolin 308.
Tetrahydrophtalsäure 271.
Tetramethylammoniumjodid 47.
Tetramethylammoniumhydrat 47.
Tetramethylarsoniumjodid 72.
Tetramethylarsoniumhydrat 72.
Tetramethylbenzol 267.
Tetramethylharnstoff 52.
Tetramethylphosphoniumjodid 71.
Tetramethylphosphoniumhydrat 71.
Tetramethylsilicium 73.
Tetramethylstiboniumjodid 72.
Tetramethylstiboniumhydrat 72.
Tetranitronaphtalin 285.
Tetraphenol 323.
Tetrol 323.
Thebaïn 312.
Thebenin 312.
Theïn 172.
Theobromin 172.
Thiacetsäure 105.
Thiacetsäureanhydrid 105.
Thialdin 88.
Thioharnstoff 52.
Thiophen 323.
Thiosinamin 126.
Thymen 299.
Thymianöl 299.
Thymol 268.
Tiglinsäure 146.
Tolubalsam 301.
Toluchinoline 308.
Toluidin 253.
Toluol 230.
Tolylalkohol 257.
Toluylsäure 257.
Traubensäure 138.
Traubenzucker 156.
Trehalose 161.
Triacetamid 96.
Triacetin 120.
Triäthylamin 105.
Triäthylarsin 107.
Triäthylcarbinol 183.
Triäthylendiamin 106.
Triäthylenglycol 99.
Triäthylphosphin 106.
Triäthylphosphinoxyd 107.
Triäthylstibin 107.
Triäthylsulfinjodid 104.
Triamidobenzol 222.
Triamidonaphtalin 288.
Triamidophenol 210.
Triamylamin 193.
Tribenzylamin 244.
Tribenzylphosphin 245.
Tribrombenzol 206.
Tribromnaphtalin 285.
Trichloraceton 113.
Trichloräthylen 81.
Trichlorbenzalchlorid 232.
Trichlorbenzole 205.
Trichlorbenzylchlorid 232.
Trichlorchinon 212.
Trichloressigsäure 97.
Trichlorhydrin 121.
Trichlorhydrotoluchinon 247.
Trichlornaphtalin 284.
Trichlorphenol 209.
Trichlorphenose 270.
Trichlorphenylchloroform 232.
Trichlortoluchinon 247.
Trichlortoluol 233.
Trimellithsäure 262.
Trimesinsäure 262.
Trimethylamin 46.
Trimethylarsin 71.

Trimethylbenzol 261.
Trimethylbismuthin 73.
Trimethylcarbinol 129.
Trimethylen 110.
Trimethylenbromid 110.
Trimethylessigsäure 145.
Trimethylharnstoff 51.
Trimethyloxäthylammoniumchlorid 106.
Trimethylphosphin 70.
Trimethylpyridin 304.
Trimethylstibin 72.
Trimethylstibinjodid 72.
Trimethylxanthin 172.
Trinitrobenzoësäure 242.
Trinitrocyanmethyl 69.
Trinitronaphtalin 285.
Trinitrophenol 209.
Trinitroresorcin 212.
Trioxynaphtalin 287.
Triphenylamin 221.
Triphenylguanidin 221.
Triphenylmethan 261.
Triphenylrosanilin 256.
Trisulfocarbonsäure 38.
Tropasäure 318.
Tropin 318.
Tunicin 164.
Tyrosin 335.

Umbelliferon 267.
Uramil 169.
Urethane 49.
Uroxansäure 171.
Usninsäure 328.
Uvitinsäure 262.
Uvitoninsäure 305.

Valeraldehyd, gewöhnlicher 144.
— normaler 144.
Valeriansäure 145.
Valeriansaure Salze 145.
Vanillin 252.
Veratrin 319.
Veratrumsäure 251.
Verbrennung 2.
Vitellin 339.
Vulpinsäure 328.

Wachs 152.
Walrath 151.
Wasserstoff, Bestimmung des 2. 344.
Weihrauch 301.
Weinessig 91.
Weingeist 81.
Weinsäure 136.
Weinsäureanhydrid 136.
Weinsaure Salze 137.
Weinstein 137.
Weizenstärke 162.
Wermuthöl 300.

Xanthin 172.
Xanthogensaures Kalium 38.
Xylidin 259.
Xylidinsäure 262.
Xyloïdin 162.
Xylol 256.
Xylylsäure 262.

Zimmtäther 263.
Zimmtaldehyd 264.
Zimmtalkohol 263.
Zimmtchlorid 263.
Zimmtöl 264.
Zimmtsäure 264.
Zimmtsäureanhydrid 265.
Zimmtsäure-Benzyläther 265.
Zimmtsäure-Zimmtäther 265.
Zinkacetat 92.
Zinkäthyl 106.
Zinkmethyl 73.
Zinntetramethyl 73.
Zuckersäure 150.
Zuckervanillinsäure 325.

Druck von C. H. Schulze & Co. in Gräfenhainichen.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Pinner, Adolf

Repetitorium der anorganischen Chemie mit besonderer Rücksicht auf die Studirenden der Medicin und Pharmacie

Berlin 1886

36.5641
urn:nbn:de:bvb:12-bsb00076684-3